SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR STRUKTURAUFKLÄRUNG VON MOLEKÜLEN MIT S=N - BINDUNGEN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Andrea Herbrechtsmeier
aus Göttingen

Göttingen 1976

SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR STRUKTURAUFKLÄRUNG VON MOLEKÜLEN MIT S=N - BINDUNGEN

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Andrea Herbrechtsmeier
aus Göttingen

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent : Professor Dr. O. Glemser

Korreferent: Professor Dr. A. Meller

Tag der mündlichen Prüfung: 30.4.1976

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. O. Glemser,

danke ich sehr herzlich für seine großzügige Unterstützung und stete Förderung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Ferner gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. A. Müller, Dortmund, für die Durchsicht einiger Kapitel dieser Arbeit.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1973 bis Januar 1976 im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen unter der Leitung von Herrn Professor Dr. O. Glemser angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1 Säkulargleichung	3
2.2 Symmetriebetrachtungen	4
2.3 Koordinatensystem	5
2.4 G-Matrix und F-Matrix	5
3. Tris(N-trimetylsilylimido)schwefel $S[NSi(CH_3)_3]_3$	7
3.1 Darstellung	8
3.2 Schwingungsspektren und Zuordnung der Normalschwingungen	8
3.3 Kraftkonstanten und Struktur	23
4. Bis(N-trimethylsilylimido)schwefel $S[NSi(CH_3)_3]_2$	29
4.1 Darstellung	30
4.2 Schwingungsspektren und Zuordnung der Normalschwingungen	30
4.3 Kraftkonstanten und Struktur	42
5. Bis(N-trimethylsilylimido)schwefeldifluorid $F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$	47
5.1 Darstellung	48
5.2 Schwingungsspektren und Zuordnung der Normalschwingungen	48
5.3 Kraftkonstanten und Struktur	59
6. N-trimethylsilylimidoschwefeloxid $OSNSi(CH_3)_3$	61
6.1 Darstellung	61
6.2 Schwingungsspektren und Zuordnung der Normalschwingungen	62
6.3 Kraftkonstanten und Struktur	69
7. Vergleich mit anderen SN-Kraftkonstanten und Bindungsordnungen	71

8. Ergebnisse 73
8.1 Struktur 73
8.2 Normalschwingungen 75
8.3 Bindungsverhältnisse 78
9. Ausführung der Messungen und Rechnungen 79
10. Zusammenfassung 80
11. Literaturverzeichnis 82
Lebenslauf

1. Einleitung

Mit Hilfe der Raman- und Infrarotspektroskopie lassen sich Aussagen über mögliche Strukturen und Bindungsverhältnisse im Molekül machen.[1] So ist es prinzipiell möglich, die Potentialfunktionen zweiatomiger Moleküle nach der R.K.R.-Methode[2] zu bestimmen. Können die gemessenen Schwingungsfrequenzen bestimmten Schwingungsrassen zugeordnet werden, ist auch eine Behandlung größerer Moleküle gegeben. Allerdings kann dabei nicht die gesamte Potentialfunktion bis zur Dissoziationsenergie ermittelt werden, sondern nur der annähernd harmonische Teil im Bereich der Potentialmulde. Alle folgenden Betrachtungen gelten daher für kleine Auslenkungen der Atome während einer Schwingung.

Fallen mehr als zwei Schwingungen eines Moleküls in einer Rasse zusammen, so greift man auf vereinfachende Modellvorstellungen zurück, die im wesentlichen auf der Methode von Wilson[3),4),5)] basieren. Danach läßt sich aus den Frequenzen λ und der inversen Matrix der kinetischen Energie der Schwingungen $\underline{G}$ unter Berücksichtigung der Symmetrie des Moleküls eine Kraftkonstantenmatrix $\underline{F}$ berechnen, die das Kraftfeld oder die Potentialenergieverteilung des Moleküls im Bereich der Potentialmulde beschreibt.

In dieser Arbeit soll über die Schwingungsspektren sowie deren Aussagen über die Struktur und Bindungsverhältnisse von einigen anorganischen S=N-Systemen berichtet werden. Wegen der besseren Vergleichsmöglichkeiten werden nur S=N-Gruppierungen mit Trimethylsilylresten untersucht. Der Einfluß der Reste auf die S=N-Gruppen ist somit in allen Molekülen gleich. Ausgewählt wurden folgende Verbindungen:

1) Tris(N-trimethylsilylimido)schwefel $S[NSi(CH_3)_3]_3$

2) Bis(N-trimethylsilylimido)schwefel $S[NSi(CH_3)_3]_2$

3) Bis(N-trimethylsilylimido)schwefeldifluorid

$F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$

4) N-trimethylsilylimidoschwefeloxid $OSNSi(CH_3)_3$

Innerhalb dieser Reihe ändert sich systematisch die Zahl der mit Stickstoff koordinierten Bindungen sowie die Oxidationsstufe des zentralen Schwefelatoms. Im Tris(N-trimethylsilylimido)schwefel $S[NSi(CH_3)_3]_3$ hat der Schwefel sowohl die maximale Koordinationszahl drei für doppelt gebundenen Stickstoff wie auch die maximale Oxidationszahl von sechs. Das Molekül Bis(N-trimethylsilylimido)schwefel $S[NSi(CH_3)_3]_2$ zeigt eine erniedrigte Koordination von zwei und eine ebenfalls herabgesetzte Oxidationsstufe des Schwefels von vier. Ein Mittel aus beiden Verbindungen bildet der Typ des Bis(N-trimethylsilylimido)schwefeldifluorids, worin der Schwefel wie im $S[NSi(CH_3)_3]_2$ zwei mit Stickstoff koordinierte Bindungen, aber die Oxidationszahl sechs wie im $S[NSi(CH_3)_3]_3$ besitzt. Im N-trimethylsilylimidoschwefeloxid $OSNSi(CH_3)_3$ schließlich ist der Schwefel nur noch einmal mit Stickstoff koordiniert, hat jedoch die Oxidationsstufe vier wie im $S[NSi(CH_3)_3]_2$.

Im folgenden soll geklärt werden, in welcher Weise sich die Struktur innerhalb dieser Verbindungen ändert. Anschließend wird die Frage nach dem Einfluß der Koordinationszahl beziehungsweise der Oxidationszahl auf die Struktur untersucht und diskutiert. Interessant ist dabei besonders der Bau der $X_nS(NSi)_m$-Molekülgerüste. Die genaue Lage der CH_3-Gruppen am Silicium wird deshalb nicht ermittelt, vielmehr wird die gesamte Trimethylsilylgruppe als punktförmig betrachtet.

2. Theoretische Grundlagen

Eine kurze Zusammenfassung der theoretischen Überlegungen, die in den folgenden Kapiteln zugrunde gelegt sind, soll den Einzeluntersuchungen vorausgeschickt werden. Da das Gebiet der Schwingungsspektroskopie sehr umfangreich ist, kann es hier nur knapp behandelt werden.

2.1 Säkulargleichung

In der Anwendung der Schwingungsspektroskopie wird zur mathematischen Behandlung der Normalschwingungen eines größeren Moleküls ein allgemeiner Potentialansatz mit Hilfe des harmonischen Oszillators gemacht. Dieser hinreichenden Genauigkeit werden folgende voraussetzungen zugrunde gelegt [6),7)]:

a) Das Molekül wird als System diskreter Massenpunkte aufgefaßt.

b) Die reine Rotation wird abgetrennt, das heißt Wechselwirkungen zwischen dieser und den Normalschwingungen werden nicht berücksichtigt.

c) Die Bindungskräfte der Elektronen werden durch quasielastische Kräfte ersetzt, die in erster Näherung dem Hookeschen Deformationsgesetz unterliegen.

Für solche harmonischen Schwingungen stellt der Potentialansatz eine homogene quadratische Funktion der verrückungskoordinaten dar, was natürlich nur für kleine Auslenkungen in der Nähe der Potentialmulde gilt.

In einfacher Form läßt sich die kinetische wie auch die potentielle Energie für ein schwingendes Molekül angeben. Die kinetische Energie ergibt sich in Termen der Geschwindigkeit $\dot{r} = \frac{dr}{dt}$ als [4),8)]

$$2\underline{T}=\sum_{K,l=1}^{3n-6}(\underline{g}^{-1})_{Kl}\dot{r}_K\,\dot{r}_l \qquad (1)$$

oder in Matrizenschreibweise

$$2\underline{T}=\dot{\underline{r}}'\,\underline{g}^{-1}\,\dot{\underline{r}}\ ,$$

wobei man $\underline{g}$ als inverse Matrix der kinetischen Energie bezeichnet. Die Verrückungskoordinaten werden als innere Koordinaten $r^{3)}$ angegeben, die die Änderung der Bindungsabstände, Valenz- und Diederwinkel beinhalten.

Entsprechend gilt für die potentielle Energie der Schwingung

$$2V=\sum_{K,l=1}^{3n-6} f_{Kl}\,r_K\,r_l \qquad (2)$$

oder in Matrizenschreibweise

$$2\underline{V}=\underline{r}'\underline{f}\,\underline{r}\ ,$$

wobei der Proportionalitätsfaktor f als Kraftkonstante bezeichnet wird.

Die Säkulardeterminante, die aus beiden Energieformen hergeleitet werden kann[1),3)], lautet:

$$\det|\underline{g}\,\underline{f}-\underline{E}\,\lambda\,|=0 \qquad (3)$$

(E=Einheitsmatrix; $\lambda=4\pi^2\nu^2c^2$)

2.2 Symmetriebetrachtungen

Aufgrund der bekannten Symmetrieeigenschaften der den Schwingungen eigenen wellenfunktionen Ψ lassen sich diese in Symmetrieklassen einteilen, die bezüglich der Hauptdrehachse des Moleküls als symmetrisch, antisymmetrisch oder mehrfach entartet bezeichnet werden. Die Aktivität der Schwingungen im Infrarot- oder Ramanspektrum erklärt sich entsprechend daraus,

ob während der Bewegung unter Berücksichtigung der Symmetrie eine Änderung des Gesamtdipolmomentes beziehungsweise der Gesamtpolarisierbarkeit des Moleküls eintritt oder nicht.[10]

2.3 Koordinatensystem

Zur mathematischen Behandlung der Normalschwingungen muß ein geeignetes Koordinatensystem ausgewählt werden. Dabei ist es günstig die bereits erwähnten inneren Koordinaten r als relative Größen einzuführen, da so die erwünschten Kraftkonstanten für Abstands- und Winkeländerungen Δr erhalten werden. Mit Hilfe einer Tranformationsmatrix B können diese Koordinaten in karthesische Koordinaten x umgeformt werden.

$$\underline{r} = \underline{B}\,\underline{x} \qquad (4)$$

Ein Molekül hat 3n-6 (=Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade) voneinander unabhängige, innere Koordinaten. Eine Schwingung bedeutet eine Änderung einer dieser Koordinaten. Da jedoch einige dieser Änderungen aufgrund der Symmetrie des Moleküls miteinander gekoppelt sein können, müssen weiterhin zusätzliche, andere Koordinaten eingeführt werden, die diesem Befund Rechnung tragen. Die Symmetriekoordinaten R, die diese Voraussetzung erfüllen, sind durch eine Umwandlungsmatrix U mit den inneren Koordinaten verknüpft.

$$\underline{R} = \underline{U}\,\underline{r} \qquad (5)$$

2.4 G-Matrix und F-Matrix

Gleichung (1) und (2) zeigen Ausdrücke für die kinetische und potentielle Energie einer Molekülschwingung in Termen von inneren Koordinaten. Entsprechend kann man bei der Verwendung von Symmetriekoordinaten ableiten:

$$2\underline{V} = \underline{R}'\underline{F}\,\underline{R} \tag{6}$$

$$2\underline{T} = \dot{\underline{R}}'\underline{G}^{-1}\dot{\underline{R}} \tag{7}$$

Dabei ist $\underline{F}$ die Matrix der Symmetriekraftkonstanten, $\underline{G}$ die inverse Matrix der kinetischen Energie in Termen von Symmetriekoordinaten. Aus Gleichung (2) und (6) folgt:

$$2\underline{V} = \underline{r}'\,\underline{f}\,\underline{r} = \underline{R}'\underline{F}\,\underline{R} \tag{8}$$

Da

$$\underline{r} = \underline{U}^{-1}\underline{R} = \underline{U}'\underline{R} \tag{9}$$

und

$$\underline{r}' = (\underline{U}'\underline{R})' = \underline{R}'\underline{U} \tag{10}$$

ergibt sich durch Einsetzen von (9) und (10) in Gleichung (8) folgende Form

$$\underline{R}'(\underline{U}\underline{f}\underline{U}')\underline{R} = \underline{R}'\underline{F}\,\underline{R}$$

oder

$$\underline{F} = \underline{U}\underline{f}\underline{U}' \tag{11}$$

Analoges folgt für die kinetische Energie T, man erhält

$$\underline{G} = \underline{U}\,\underline{g}\,\underline{U}' \tag{12}$$

Aus diesen faktorisierten Matrizen $\underline{G}$ und $\underline{F}$ läßt sich entsprechend zu (3) eine faktorisierte Säkulardeterminante bilden.

$$\det|\underline{G}\,\underline{F} - \underline{E}\,\lambda| = 0 \tag{13}$$

Die Wurzeln aus Gleichung (3) und (13) sind dieselben, nur ist die Lösung von (13) viel einfacher, da die Ränge der Matrizen aufgrund der Molekülsymmetrie kleiner sind.

3. Tris(N-trimethylsilylimido)schwefel $S[NSi(CH_3)_3]_3$

Tris(N-trimethylsilylimido)schwefel $S[=NSi(CH_3)_3]_3$ [11] ist eine der sehr wenigen bekannten Verbindungen des Schwefels mit der Oxidationsstufe sechs und der Koordinationszahl drei. Die am längsten bekannte Verbindung dieses Typs SO_3 ist eben gebaut und hat die Symmetrie D_{3h}. Es wäre interessant zu erfahren, welche Symmetrie das größere Molekül $S[NSi(CH_3)_3]_3$ hat. Zunächst erscheint es wahrscheinlich, daß das SN_3 - Gerüst wie das SO_3 eben ist. Ob jedoch auch die Siliciumatome noch in dieser Ebene liegen, ist fraglich. Ebenso ist zu klären, ob die NSi - Bindung gegenüber der SN - Bindung abgewinkelt ist oder ob beide linear sind. Strukturuntersuchungen an $(R_3SiN=X)$ - Verbindungen ergaben für R=H zumeist lineare SiN=X - Bindungen [12),13)], für $R=CH_3$ gegeneinander abgewinkelte Bindungen.[14)] In den Silylverbindungen scheint also das freie Elektronenpaar des Stickstoffs durch eine $(p\rightarrow d)_\pi$-Wechselwirkung in die SiN - Bindung einbezogen zu sein, während dieses bei den Trimethylsilylverbindungen nicht in solch starkem Maße der Fall ist. Der Grund mag ein stärkerer Elektronenschub der Trimethylgruppen zum Silicium sein.[15)] Für den Fall des $S[NSi(CH_3)_3]_3$ interessiert zuerst die Symmetrie des $S(NSi)_3$ - Gerüstes. Nimmt man eine hohe Symmetrie mit einer dreizähligen Drehachse an, so ergeben sich drei Mög-

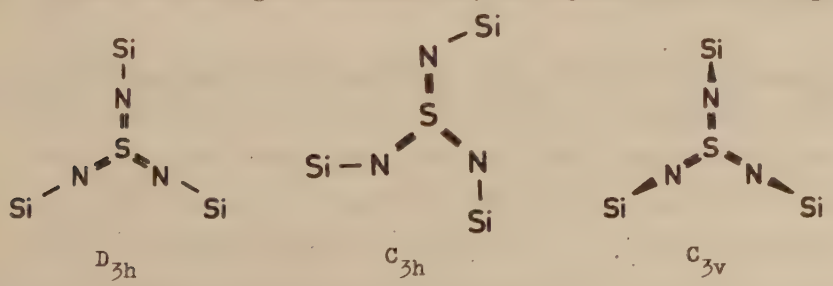


Abb.1: Symmetriemöglichkeiten für das $S(NSi)_3$-Gerüst

lichkeiten, die Abb.1 zeigt. Die höchst mögliche Symmetrie D_{3h} zeigt ein ebenes Molekül mit gestreckten Bindungen ($\alpha = \sphericalangle NSi = 120^o$; $\beta = \sphericalangle SNSi = 180^o$; $\tau = \sphericalangle NSNSi = 0^o$). Auch für die Punktgruppe C_{3h} liegen alle Atome in einer Ebene, jedoch ist das Molekül am Stickstoff gewinkelt gebaut ($\alpha = 120^o$; $\tau = 0^o$ beziehungsweise 180^o). Für die C_{3v} - Symmetrie bilden die Si - Atome eine Ebene parallel zur SN_3 - Ebene ($\alpha = 120^o$; $\tau = \pm 90^o$).
Im folgenden wird versucht, mit Hilfe des Schwingungsspektrums und durch Berechnung der Kraftkonstanten die Symmetrie des $S(NSi)_3$ - Gerüstes zu bestimmen.

3.1 Darstellung

Tris(N-trimethylsilylimido)schwefel wird dargestellt durch Reaktion von NSF_3 mit $LiN[Si(CH_3)_3]_2$ in Petroläther (Kp.40-60°C) nach einer etwas abgeänderten Arbeitsvorschrift von Glemser und Wegener[9]. Die beiden Komponenten werden im Verhältnis $1NSF_3$ zu $2LiN[Si(CH_3)_3]_2$ eingesetzt, sodaß $S[NSi(CH_3)_3]_3$ in hoher Ausbeute entsteht, während das Nebenprodukt $F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$ nur in geringen Mengen anfällt. Das Produkt wird durch mehrmaliges Destillieren abgetrennt und gereinigt. Es entsteht eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 204°C/748 Torr, deren Reinheit gaschromatographisch überprüft wird.

3.2 Schwingungsspektren und Zuordnung der Normalschwingungen

Die aufgenommenen Spektren zeigen Abb.2,3,4 und Tab.3. Obwohl eine Analyse zunächst kompliziert erscheinen mag, lassen sich die Banden gut zuordnen, wenn man erst die $Si(CH_3)_3$ - Gruppenfrequenzen von den anderen getrennt betrachtet. Diese Vereinfachung ist durchaus zulässig, da in dieser Arbeit vier unterschiedliche Moleküle mit gleichen Bindungsverhältnissen am Silicium betrachtet werden. Ihre $Si(CH_3)_5$ Gruppen-

frequenzen sollten sich in ihrer Lage also nicht wesentlich unterscheiden. Darüber hinaus ist die Kopplung der CH_3 - Schwingungen über die relativ große Masse des Siliciumatoms mit Schwingungen aus dem $S(NSi)_m$ - Gerüst nur schwach.[16)]

Zuerst werden die CH_3 - Schwingungen des $S[NSi(CH_3)_3]_3$ zugeordnet. Wie man im Spektrum erkennt, ist trotz der neun CH_3 - Gruppen keine Aufspaltung der beiden CH - Valenzschwingungen (2959 und 2899 cm^{-1}) zu beobachten,

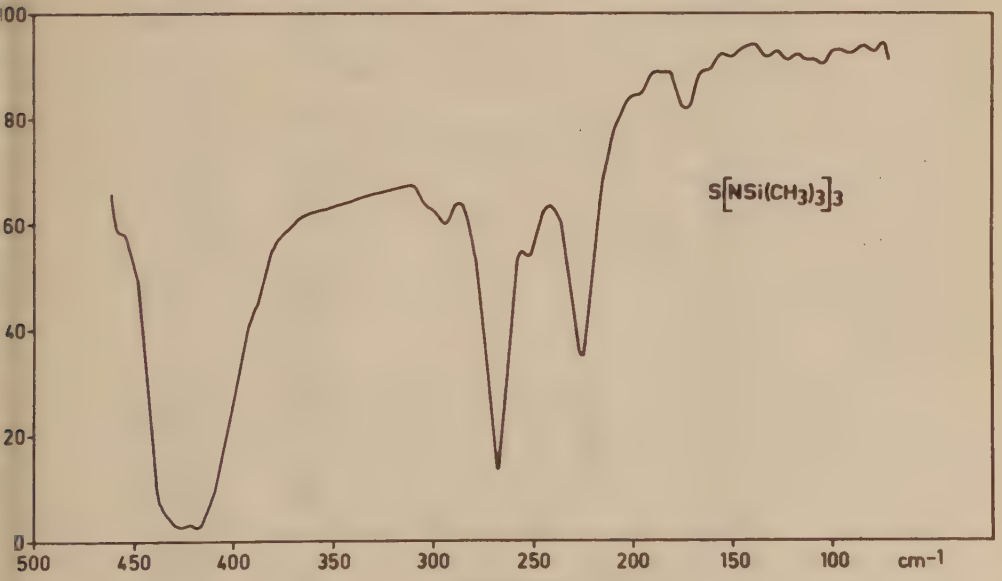


Abb.2: IR-Spektrum von $S[NSi(CH_3)_3]_3$ im Bereich von 450-50 cm^{-1}

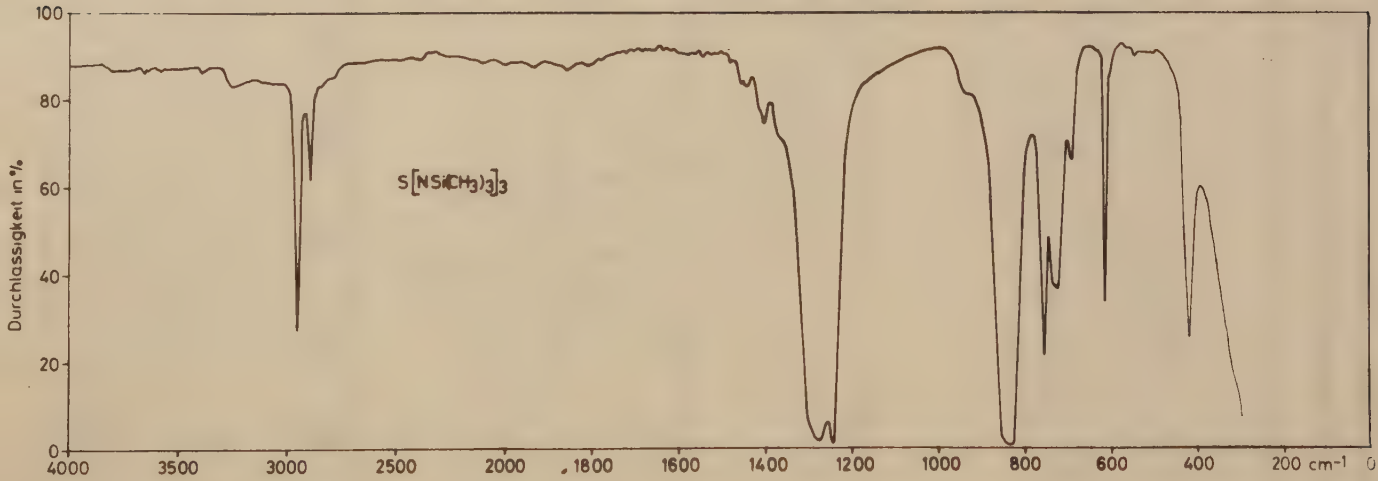


Abb.3: IR-Spektrum von $S[NSi(CH_3)_3]_3$ im Bereich von 4000-400 cm^{-1}

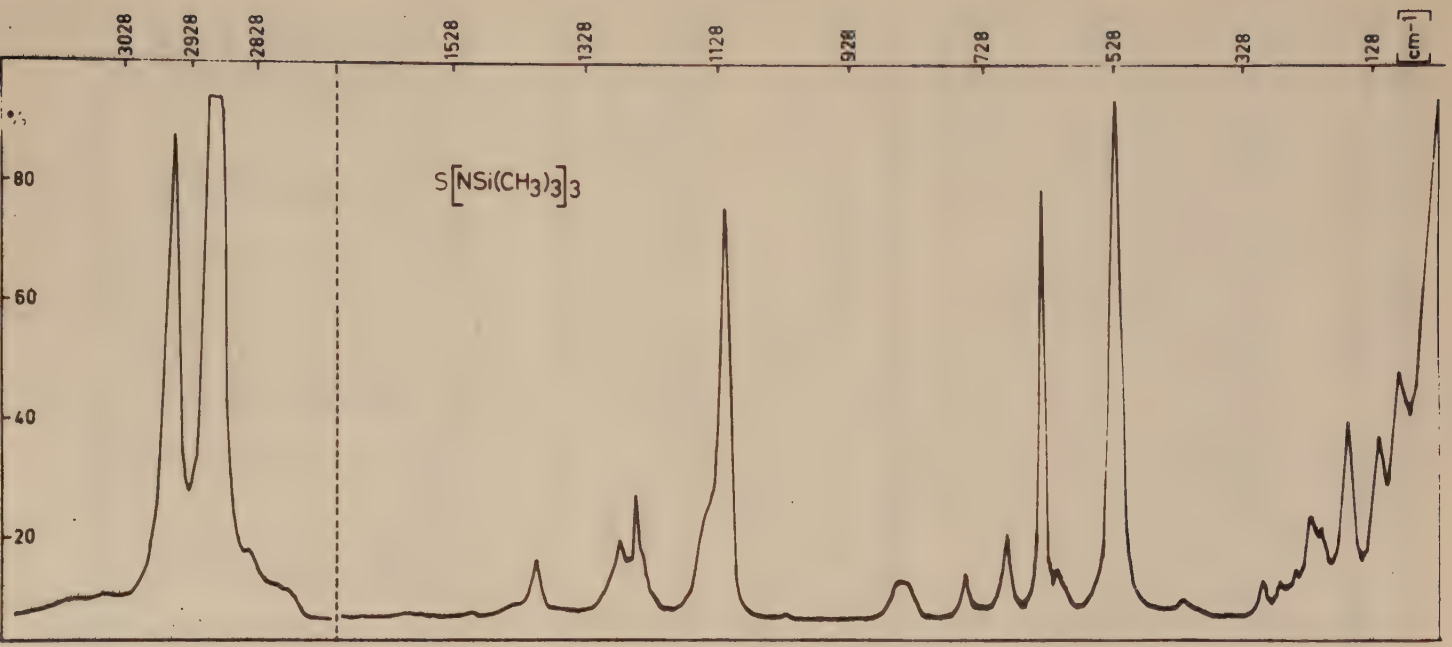


Abb.4: Raman-Spektrum von $S[NSi(CH_3)_3]_3$ im Bereich von 4000-50 cm^{-1}

das heißt, es muß sogar innerhalb der CH_3-Gruppen eine hohe Symmetrie vorliegen, sodaß verschiedene Schwingungen zufällig entarten.

Ebenso ist bei den Deformationsschwingungen nur eine sehr geringe Aufspaltung zu bemerken. Auch diese sind in $(CH_3)_3Si$-Gruppen lagekonstant[16], wodurch eindeutig zugeordnet werden kann:
$\delta_{as}CH_3$ 1407 cm^{-1}, δ_sCH_3 1248 cm^{-1}, $\delta_{as}SiCH$ 838 und 842 cm^{-1}, δ_sSiCH 754 cm^{-1}.

Die asymmetrische Valenzschwingung $\delta_{as}SiC$ ist wenig kopplungsanfällig[16] und liegt um 700 cm^{-1}, sodaß die Bande bei 694 cm^{-1} dieser Schwingung zugesprochen werden kann. Im Bereich von 610 cm^{-1} bis 660 cm^{-1} ist die symmetrische Valenzschwingung zu suchen[16], somit kommt nur die starke polarisierbare Ramanbande bei 642 cm^{-1} in Frage.

Auch die entsprechenden Frequenzen der anderen drei Moleküle passen, wie Tab.1 zeigt, gut zu dieser Zuordnung. Es wird hier deutlich, wie ähnlich der Einfluß der $Si(CH_3)_3$-Gruppen auf die Gerüste und umgekehrt in allen hier behandelten Molekülen ist.

$S[NSi(CH_3)_3]_3$	$S[NSi(CH_3)_3]_2$	$F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$	$OSNSi(CH_3)_3$	Zuordnung
2960	2959	2962	2968	$\nu_{as}CH_3$
2899	2898	2901	2902	ν_sCH_3
1410	1410	1413	1412	$\delta_{as}CH_3$
1248	1238	1255	1254	δ_sCH_3
842	841	845	850	$\delta_{as}SiCH$
759	758	761	762	δ_sSiCH
694	694	697	702	$\nu_{as}SiC$
642	647	637	644	ν_sSiC

Tab.1: $Si(CH_3)_3$-Gruppenfrequenzen im Bereich oberhalb von 350 cm^{-1}

Weit weniger leicht lassen sich die Deformationen $\delta_{as}SiC_3$, $\delta_{s}SiC_3$, $\delta_{as}NSiC$, $\delta_{s}NSiC$ ebenso wie die Torsionen $\tau_{as}SNSiC_3$ und $\tau_{s}SNSiC_3$ zuordnen. Der Erwartungsbereich für alle Schwingungen liegt zwischen 120 cm^{-1} und 360 cm^{-1}. Es soll hier keine differenzierte Analyse der möglichen Schwingungen gegeben werden, sondern nur mit Hilfe von Vergleichsspektren eine Gesamtbetrachtung der vier Deformations- und zwei (oder einen) Torsionsschwingungen durchgeführt werden, wie es Tab. 2 zeigt. Wahrscheinlich ist, daß die unteren Banden den Torsionen entsprechen, während die anderen vier Deformationen darstellen.

$S[NSi(CH_3)_3]_2$	$P_2S[NSi(CH_3)_3]_2$	$OSNSi(CH_3)_3$	$F_2SONSi(CH_3)_3$	$P[NSi(CH_3)_3]_3$ [18),19)]
92	111	95		105
125	143			118
173	172	151		171
196	186			192
212	203	189	196	211
229	226	231	220	229
252	253	254	261	249
268	288			290
276	297			299
302	348	356	345	340

Tab.2: Frequenzen unterhalb von 360 cm^{-1} der vier in dieser Arbeit behandelten Moleküle und weiterer zwei Vergleichssubstanzen mit $=NSi(CH_3)_3$ - Gruppierungen

	Ra (fl)	IR (fl)	IR (g)	Zuordnungen Gerüst	Zuordnungen -Si(CH_3)
(E")ν_1	92,8dp ss	-		τ_{as}NSNSi	
	125,4dp(?)s	-			x
	173,9dp m	174 s			
(A")ν_2	-	196 (?)ss		τ_sNSNSi	
	213,0dp Sch	-			x
	229,3dp s	228 s-m			
	251,9dp ss	252 ssSch			
(E')ν_3	267 ss	268,1 m		δ_{as}SNSi	
(A')ν_4	276,7 p s	-		δ_sSNSi	
	302,2 dps	299 s			x
(E')ν_5	424,4dp ss	423,2 m	423,4	δNSN i.p.	
(A')ν_6	531,1 p st	-	-	ν_sNSi	
(A")ν_7	-	549,5 s	550,6	δNSN o.p.	
(E')ν_8	616,2 s	616,3 st	616,3	ν_{as}NSi	
	641,6 pst	-	-		ν_sSiC
	694,0dps-m	693,9 s	694,0		ν_{as}SiC
	-	730,4 s-m	732,5		δ_sSiCH
	758,6dps	759,0 m	760,1		
		838,5 sst			
	843,2dps		849,3		δ_{as}SiCH
		842,1 s			
(A')ν_9	1128,5 p st	-	-	ν_sSN	
	1248,4dp Sch	1247,8 sst	1254,3		$\delta_s CH_3$
(E')ν_{10}	1282,9dpm	1280,1 sst	1283,6	ν_{as}SN	
	1410,9dp s	1408,5 s			$\delta_{as} CH_3$
	2898,1 p m	2899,0 m	2905,9		$\nu_s CH_3$
	2959,7dp s	2959,7 st	2963,6		$\nu_{as} CH_3$

Tab.3: Schwingungsfrequenzen des Moleküls $S[NSi(CH_3)_3]_3$ (die mit ν_1-ν_{10} bezeichneten Banden gehören zum $S(NSi)_3$-Gerüst)

x=$\delta_{as}SiC_3$, $\delta_s SiC_3$, δ_{as}NSiC, δ_sNSiC, $\tau_{as}SNSiC_3$, $\tau_s SNSiC_3$

Um die Normalschwingungen des $S(NSi)_3$ - Gerüstes zuordnen zu können, müssen zunächst noch einige Symmetriebetrachtungen vorgenommen werden. Die ursprüngliche Annahme einer relativ hohen Symmetrie mit dreizähliger Drehachse scheint durch die Spektren gestützt zu werden, denn nach der Zuordnung der $Si(CH_3)_3$ - Gruppenfrequenzen bleiben nur noch zehn Banden übrig, davon drei polarisierbare. Das $S(NSi)_3$-Gerüst hat aber $3n - 6 = 15$ Schwingungen, sodaß auf entartete Schwingungen zu schließen ist und damit auch auf eine Symmetrie mit mindestens einer dreizähligen Achse.

Für die in Betracht kommenden Punktgruppen D_{3h}, C_{3h} und C_{3v} läßt sich die Anzahl der Schwingungen zu jeweils fünf in A- und E-Rassen errechnen, sodaß gerade zehn Banden möglich sind.

Wie Tab.4 zeigt, erscheinen im Fall einer D_{3h} - Symmetrie sieben Raman- und sechs Infrarotbanden, davon je vier sowohl im Raman- als auch im Infrarotspektrum. Für C_{3h} - Symmetrie ist das Verhältnis Raman- zu IR-aktiven Frequenzen acht zu sechs, wiederum sind vier in beiden Fällen aktiv. Die Punktgruppe C_{3v} zeigt in beiden Spektren die gleichen, neun aktiven Banden.

Das Spektrum des $S(NSi)_3$ - Gerüstes hat acht Raman- und sechs IR-Banden, davon vier gemeinsame, sodaß die Beobachtungen einer C_{3h} - Symmetrie exakt entsprechen. Dazu paßt auch die Zahl drei der polarisierten Linien in der Raman - Aufnahme.

		ν	$\delta+\gamma$	τ	IR	Ra	ges.
D_{3h}	A_1'	2	0	0	ia	p	2
	A_1''	0	0	0	ia	-	0
	A_2'	0	1	0	ia	-	1
	A_2''	0	2	0	a	-	2
	E'	2	2	0	a	dp	4
	E"	0	1	0	ia	dp	1
	ges.	6	9	0	/	/	15
C_{3h}	A'	2	1	0	ia	p	3
	A"	0	1	1	a	-	2
	E'	2	2	0	a	dp	4
	E"	0	0	1	ia	dp	1
	ges.	6	6	3	/	/	15
C_{3v}	A_1	2	2	0	a	p	4
	A_2	0	0	1	ia	-	1
	E	2	2	1	a	dp	5
	ges.	6	6	3	/	/	15

Tab.4: Schwingungszahlen und Aktivitäten für das $S(NSi)_3$ - Gerüst im Fall der Punktgruppen D_{3h}, C_{3h} und C_{3v}.

Um eine leichtere Zuordnung zu ermöglichen, soll mit Hilfe der Symmetriekoordinaten geklärt werden, welche Arten von Schwingungen auftreten. Dazu läßt sich die Gesamtzahl der inneren Koordinaten nach Decius[9] bestimmen. Anschließend werden für jede der möglichen Punktgruppen nach der Gleichung[3),20)]

$$R^{(\gamma)} = N\sum X_D^{(\gamma)} D\delta r_j \qquad (14)$$

die Symmetriekoordinaten berechnet. Dabei ist $R^{(\gamma)}$ die Symmetriekoordinate R in der Rasse γ, r_j eine bestimmte innere

Koordinate, N der Normierungsfaktor und $X_D^{(\gamma)}$ der irreduzible Charakter X des Symmetrieelementes D in der Rasse γ. Man erhält folgende Symmetriekoordinaten für die Klasse D_{3h} (die redundanten Koordinaten sind nicht aufgeführt):

$$
\begin{array}{lll}
A_1' & R_1 & = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta d_1+\Delta d_2+\Delta d_3) \\
 & R_2 & = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta r_1+\Delta r_2+\Delta r_3) \\
A_2' & R_3 & = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta \beta_1+\Delta \beta_2+\Delta \beta_3) \\
A_2'' & R_4 & = \gamma \\
 & R_5 & = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta \varnothing_1+\Delta \varnothing_2+\Delta \varnothing_3) \\
E' & R_{6a} & = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta d_1-\Delta d_2-\Delta d_3) \\
 & R_{6b} & = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta d_2-\Delta d_3) \\
 & R_{7a} & = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta r_1-\Delta r_2-\Delta r_3) \\
 & R_{7b} & = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_2-\Delta r_3) \\
 & R_{8a} & = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta \alpha_1-\Delta \alpha_2-\Delta \alpha_3) \\
 & R_{8b} & = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta \alpha_2-\Delta \alpha_3) \\
 & R_{9a} & = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta \beta_1-\Delta \beta_2-\Delta \beta_3) \\
 & R_{9b} & = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta \beta_2-\Delta \beta_3) \\
E'' & R_{10a} & = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta \varnothing_1-\Delta \varnothing_2-\Delta \varnothing_3) \\
 & R_{10b} & = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta \varnothing_2-\Delta \varnothing_3)
\end{array}
$$

Dabei ist d gleich dem SN - Abstand, r gleich dem NSi - Abstand; α ist der NSN - Winkel, β der SNSi - Winkel, $\varnothing$ der SNSi - Winkel senkrecht zu β (Deformation aus der Ebene) und γ der SN_3 - Winkel (Deformation aus der Ebene).

Für C_{3h} gilt:

$$A' : R_1 , R_2 , R_3$$

$$A'' : R_4$$

$$R_5 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta\tau_1+\Delta\tau_2+\Delta\tau_3)$$

$$E' : R_6 , R_7 , R_8 , R_9$$

$$E'' : R_{10a} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta\tau_1-\Delta\tau_2-\Delta\tau_3)$$

$$R_{10b} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta\tau_2-\Delta\tau_3)$$

Für C_{3v} gilt:

$$A_1 : R_1 , R_2 , R_3 , R_4$$

$$A_2 : R_5 \text{ (wie } C_{3h})$$

$$E : R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} \text{ (wie } C_{3h}).$$

Für beide Punktgruppen wird statt der Deformationsschwingungen aus der Ebene δ SNSi o.p. je eine Torsionsschwingung τ ($\measuredangle$ NSNSi) erhalten, da in beiden Fällen die SNSi - Bindungen gewinkelt sind.[9)]

Nach diesen Vorüberlegungen ist nun bekannt, welche Arten von Schwingungen zu erwarten sind, ob sie aktiv oder inaktiv beziehungsweise polarisierbar im Ramanspektrum sind. Obwohl die Punktgruppe C_{3h} wahrscheinlicher als die anderen erscheint, soll eine entgültige Entscheidung über die Symmetrie des $S(NSi)_3$ - Gerüstes erst nach der Zuordnung erfolgen.

Die Zuordnung der Valenzschwingungen des $S(NSi)_3$ - Gerüstes ist recht problemlos. ν_{10} wird als höchste Frequenz und starke IR - Bande der asymmetrischen SN - Valenzschwingung zugeordnet, ν_9, die nur im Raman - Spektrum (stark und polarisierbar) auftritt, entspricht der symmetrischen Valenzschwingung.

Die nächste Bande ν_8, stark im IR und schwach im Raman, kommt ν_{as} NSi zu, während ν_6, eine starke, polarisierte, nur ramanaktive Linie, der symmetrischen NSi - Valenzschwingung entspricht. Die Lage der NSi - Valenzschwingungen bei 616 cm^{-1} und 531 cm^{-1} paßt zu den bei anderen Molekülen mit (=N-Si$(CH_3)_3$) - Gruppierungen gefundenen Verhältnissen, z.B. C(NSi$(CH_3)_3)_2$[21], S(NSi$(CH_3)_3)_2$(554 cm^{-1}, 616 cm^{-1}), SF_2(NSi$(CH_3)_3)_2$(582 cm^{-1}, 617 cm^{-1}), $(CH_3)_3$SiN=P-N(Si$(CH_3)_3)_2$(590 cm^{-1})[19] und ($(CH_3)_3$SiN=$)_2$P-N(Si$(CH_3)_3)_2$ (? cm^{-1}, 610 cm^{-1})[22].

Von den SN_3 - Deformationen hat im allgemeinen die out-of-plane Deformation eine höhere Frequenz als die in-plane Deformation, so z.B. beim SO_3[23] 653 cm^{-1} und 530 cm^{-1}, beim $B(OCH_3)_3$[24] 664 cm^{-1} und 554 cm^{-1}, beim AlF_3[25] 300 cm^{-1} und 270 cm^{-1}. Der Erwartungsbereich für δ NSN o.p. liegt etwas tiefer als beim SO_3, da zum einen die SN - Bindung schwächer als die SO - Bindung ist, zum anderen die schweren Gruppen am Stickstoff eine zusätzliche, wenn auch geringfügige Erniedrigung bringen. Die einzige Bande, die diesen Forderungen entspricht ist ν_7, eine Frequenz, die nur IR-aktiv ist. Diese Zuordnung ist ein weiteres Argument gegen eine C_{3v} - Symmetrie, da für diese Punktgruppe δ NSN o.p. auch Ramanaktiv und sogar polarisierbar sein sollte.

Die in-plane Deformation hingegen, für alle Symmetriemöglichkeiten Raman- und IR-aktiv, sollte tiefer als die out-of-plane Deformation liegen. ν_5 ist die einzige Bande, die im günstigen Bereich zwischen 400 und 500 cm^{-1} liegt.

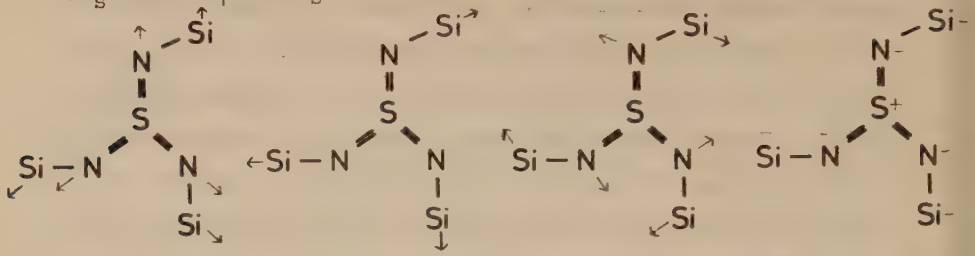
Es bleiben noch die Banden ν_1, ν_2, ν_3 und ν_4 zuzuordnen. Davon sind zwei (ν_1 und ν_4) nur Raman-aktiv, ν_4 auch noch

polarisierbar, und eine (ν_2) nur IR-aktiv. Diese vier Banden stellen nun die SNSi-Deformationen und die Torsionen dar. Für eine D_{3h}-Symmetrie allerdings gibt es nur SNSi-Deformationen, in-plane und out-of-plane. Dafür ist aber die Lage von ν_1 viel zu tief, außerdem sollte keine der Linien polarisiert sein, und δ_sSNSi i.p. sollte sogar völlig inaktiv sein. Eine D_{3h}-Symmetrie scheint somit ausgeschlossen werden zu können. Ist aber eine C_{3v}-Symmetrie gegeben, so müssen von den vier Banden zwei polarisierbar sein, eine inaktiv und die anderen drei in beiden Spektren (IR und Raman) sichtbar, sodaß auch diese Punktgruppe kaum möglich ist.

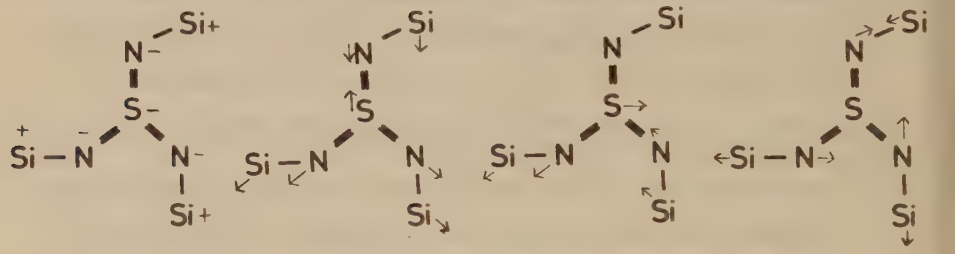
Alle Beobachtungen sind aber genau mit einer C_{3h}-Symmetrie zu vereinbaren. Danach sind die Raman-aktiven Banden, ν_4 und ν_1, δ_sSNSi(A') und τ_{as}NSNSi(E") zuzuordnen, während die IR-aktive Frequenz ν_2 τ_sNSNSi(A") zukommt. ν_3, in beiden Spektren aktiv, entspricht δ_{as}SNSi(E').

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Spektren den Auswahlregeln für eine C_{3h}-Symmetrie exakt entsprechen. Für diese Punktgruppe sind in Abb.5 alle Schwingungen schematisch, also vereinfacht dargestellt. Die Symmetrien D_{3h} und C_{3v} können aufgrund der Zuordnung und den Auswahlregeln ausgeschlossen werden.

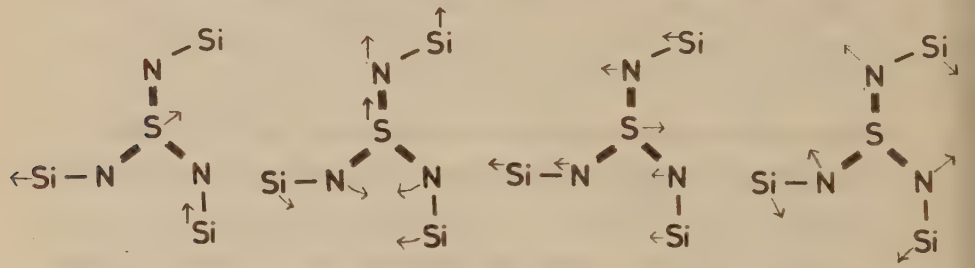
a) ν_sSN(A')[R_1] b) ν_sNSi(A')[R_2] c) δ_sSNSi(A')[R_3] d) γSN$_3$(A")[R_4]



e) τ_sNSNSi(A")[R_5] f) ν_{as}SN(E')[R_{6a}] g) ν_{as}SN(E')[R_{6b}] h) ν_{as}NSi(E')[R_{7a}]



i) ν_{as}NSi(E')[R_{7b}] k) δ_{as}NSN(E')[R_{8a}] l) δ_{as}NSN(E')[R_{8b}] m) δ_{as}SNSi(E')[R_{9a}]



n) δ_{as}SNSi(E')[R_{9b}] o) τ_{as}NSNSi(E")[R_{10a}] p) τ_{as}NSNSi(E")[R_{10b}]

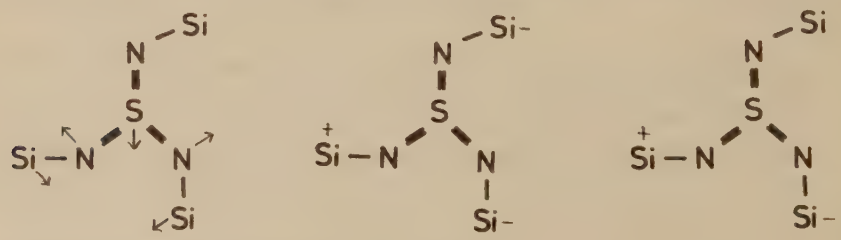


Abb.5: Schwingungen des S(NSi)$_3$-Gerüstes mit C_{3h}-Symmetrie
(in eckigen Klammern die zugehörigen Symmetriekoordinaten)

3.3 Kraftkonstanten und Struktur

Zur Berechnung der Kraftkonstanten geht man von der Säkulargleichung (13) aus. $\underline{G}$ -, $\underline{F}$ - und $\underline{E}$ - Matrix sind von der Ordnung a_γ, wobei a_γ die Zahl a der Schwingungen in der Klasse γ darstellt. Da die $\underline{G}$ - Matrix, wie die Gruppentheorie zeigt, reell, diagonalähnlich und nicht singulär ist und da die Eigenwerte λ reell und von null verschieden, jedoch nicht immer einfach (Rasse E,F usw.) sind, müssen auch die Molekülkraftkonstanten eine symmetrische Matrix mit reellen Werten darstellen.

Die Zahl der unbekannten $\underline{F}$ - Matrixelemente berechnet sich als $\frac{a_\gamma}{2}(a_\gamma+1)$. Es sind jedoch nur a_γ Gleichungen zwischen den Eigenwerten λ und den $\underline{G}$ - und $\underline{F}$ - Matrixelementen, und der Lösungsbereich ist entsprechend groß.

werden die Diagonalelemente der $\underline{F}$ - Matrix gleich null gesetzt, folgt bei eindeutiger Zuordnung eine reelle Lösung. Dieses Verfahren vernachlässigt jedoch sämtliche Wechselwirkungen zwischen den Schwingungen und liefert daher nur unbefriedigende Ergebnisse. Die Lösungsmannigfaltigkeit wird besser durch Näherungsmethoden überwunden.[26)-32)]

Unter einigen anderen Verfahren wird die Methode von Fadini[32),33),34)] ausgewählt. Alle Wechselwirkungsgrößen, auch zwischen nicht verbundenen Atomen werden berücksichtigt und in Form von Minimumsbedingungen angegeben. Bei diesem Quadratsummen-Minimum –Verfahren wird aus $\underline{F}$ eine Matrix $\underline{F}_{min}$ so ausgewählt, daß sie der Näherungslösung $\underline{F}_{Näh}$ am nächsten liegt. In mehreren Iterationsschritten wird die bei jeder Stufe berechnete $\underline{F}$ - Matrix als Näherungslösung für die folgende Stufe benutzt.

Um die Säkulargleichung und die Fadini-Methode anwenden zu können, muß zuerst die G-Matrix berechnet werden. Die Elemente für die inverse Matrix der kinetischen Energie g[4] werden aus der Gleichung

$$g_{tt'} = \sum_{\alpha=1}^{n} \mu_\alpha S_{t\alpha} \cdot S_{t'\alpha} \qquad (15)$$

bestimmt, wobei das Skalarprodukt der beiden Vektoren s zu bilden ist. μ_α stellt die reziproke Masse des Atoms α dar. Mit den inneren Koordinaten r stehen die Vektoren in folgendem Zusammenhang.

$$r_t = \sum_{\alpha=1}^{n} S_{t\alpha} \rho_\alpha . \qquad (16)$$

ρ_α ist ein Vektor für jedes Atom α, dessen drei Achsenrichtungen die karthesischen Koordinaten für dieses Atom sind.

Da die g-Matrixelemente für Valenz-, Deformations- und Torsionsschwingungen tabelliert sind[3),35),36),37)] bleibt nur noch die Bestimmung der Elemente für die Deformation aus der Ebene γ und ihrer Wechselwirkung. Nach Gleichung(15) ergibt sich:

$$g_{rr} = \sum_{\alpha=1}^{4} \mu_\alpha S_{\gamma\alpha} \cdot S_{\gamma\alpha}$$

$$= \mu_1 \frac{1}{a_{41}^2} + \mu_2 \frac{\sin^2\phi_2}{a_{42}^2 \sin^2\phi_1} + \mu_3 \frac{\sin^2\phi_3}{a_{43}^2 \sin^2\phi_1} +$$

$$\mu_4 \left(- \frac{1}{a_{41}} - \frac{\sin\phi_2}{a_{42}\sin\phi_1} - \frac{\sin\phi_3}{a_{43}\sin\phi_1} \right)^2$$

Bei der Anwendung auf die Deformation des SN_3-Winkels gilt:

$$a_{41} = a_{42} = a_{43} = d$$

$$\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \alpha$$

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \mu_N$$

$$\mu_4 = \mu_S$$

Nach dem Einsetzen wird folgender endgültiger Ausdruck erhalten:

$$g_{\gamma\gamma} = \frac{3}{d^2}\left(3\mu_S + \mu_N\right)$$

Da die Deformationsschwingung aus der Ebene mit der symmetrischen Torsionsschwingung in Wechselwirkung treten kann (beide Schwingungen gehören zur Rasse A"), muß das entsprechende Wechselwirkungsglied der g-Matrix ebenfalls errechnet werden. Analog zu $g_{\gamma\gamma}$ bestimmt man $g^3_{\gamma\tau}$ als

$$g^3_{\gamma\tau} = \mu_S \frac{1}{d^2}\left(\cot\beta\cos\tau + \cot\alpha - 1\right) + \mu_N \frac{1}{d^2}\left(\frac{d\cos\tau}{r} - \cot\beta\cos\tau + \cot\alpha - 1\right)$$

und da für C_{3h}-Symmetrie $\tau = 0^\circ$ bzw. 180° und $\alpha = 120^\circ$

$$g^3_{\gamma\tau} = \mu_S \frac{1}{d^2}\left(\pm\cot\beta - \sqrt{3} - 1\right) + \mu_N \frac{1}{d^2}\left(\frac{\pm d}{r} \mp \cot\beta - \sqrt{3} - 1\right).$$

Aus der nun vollständig aufstellbaren g-Matrix wird nach Gleichung (12) die G-Matrix gebildet. Für deren numerische Berechnung sind nur die Winkel $\alpha = 120^\circ$ und $\tau = 0^\circ$ bzw. 180° bekannt, die sich aus der C_{3h}-Symmetrie notwendig ergeben. Die Bindungsabstände werden festgesetzt auf $d = 1{,}50$ Å und $r = 1{,}70$ Å [38], während β durch die Rechnung optimiert werden soll. Eine Vergrößerung der Bindungslängen auf 1,58 Å

und 1,76 Å bewirkt keine wesentliche Änderung der F-Matrix-Diagonalelemente, die Variation des Winkels verändert diese allerdings stark. Trotzdem ist es möglich, die Größe dieses Winkels einzugrenzen, da F_{22} (A') und F_{22} (E') gleich groß sein müssen. Nach Gleichung (11) ergibt sich

$$F_{22}(A') = F_{22}(E') = f_r$$

Dabei ist f_r die innere Kraftkonstante für die NA-Valenzschwingung mit A=Si$(CH_3)_3$.

Wenn man nun F_{22}(A') und F_{22}(E') gegen den Winkel β aufträgt, wie es Abb.6 zeigt, so liegt das Optimum des Winkels am Schnittpunkt der beiden Kurven.

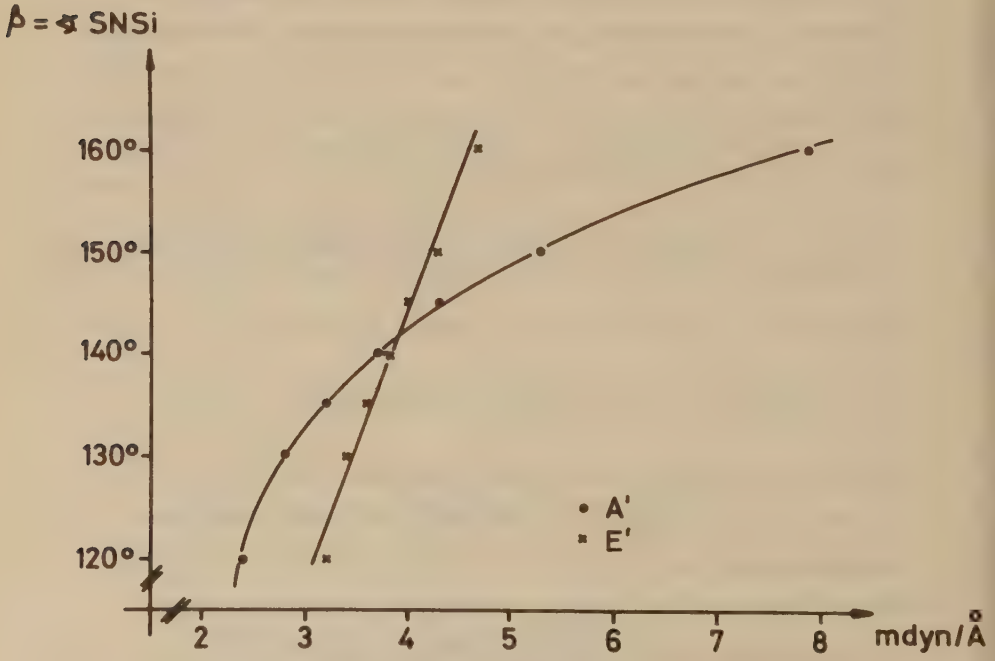


Abb.6: F_{22}(A') und F_{22}(B') in Abhängigkeit von β

β=∢SNSi	F_{11}^{a}	F_{22}^{a}	F_{33}^{b}	F_{11}^{a}	F_{22}^{a}	F_{33}^{b}	F_{44}^{b}
120	10,0	2,4	0,8	8,2	3,2	0,9	1,4
130	10,0	2,8	0,7	8,1	3,4	0,9	1,2
135	10,1	3,2	0,6	8,1	3,6	0,9	1,1
140	10,3	3,7	0,6	8,1	3,8	0,9	1,0
145	10,8	4,3	0,5	8,1	4,0	0,9	0,9
150	11,5	5,3	0,5	8,1	4,3	0,8	0,8
160	13,8	7,9	0,4	8,0	4,7	0,9	0,7
	A'			E'			

Abb.5: Diagonalelemente der Symmetriekraftkonstantenmatrix in den Rassen A' und E' [a) in mdyn/Å; b) nicht normiert]

Die wahrscheinliche Größe von β dürfte danach zwischen 135° und 149° zu erwarten sein. Die Größe der Kraftkonstanten f_r von 3,8 mdyn/Å ordnet sich in den normalen Erwartungsbereich von etwa 3,5 bis 4,2 mdyn/Å gut ein. Tab.5 zeigt die errechneten Diagonalelemente der Symmetriekraftkonstantenmatrix bei verschiedenen Winkeln β in den Rassen A' und E'.

Nach Gleichung (11) lassen sich die inneren Kraftkonstanten f aus den Symmetriekraftkonstanten F berechnen. Für den angenäherten Winkel β = 140° ergeben sich folgende Werte:

$$f_d = \frac{1}{3}[F_{11}(A') + 2F_{11}(E')] = 8,8 \text{ mdyn/Å}$$

$$f_r = F_{22}(A') = F_{22}(E') = 3,8 \text{ mdyn/Å}$$

$$f_\beta = \frac{1}{3}[F_{33}(A') + 2F_{44}(E')] = 0,9 \text{ (nicht normiert)}$$

f_d läßt sich nicht exakt berechnen, da $F_{33}(E')$ nur dem Aus-

druck $f_\alpha - f_{\alpha\alpha}$ entspricht, also ein Wechselwirkungsglied enthält.

In den Rassen A" und E" werden die Symmetriekraftkonstanten für $\beta = 140^\circ$ bestimmt, wodurch sich folgende Werte für die inneren Kraftkonstanten bestimmen lassen:

$$f_\tau = \frac{1}{3} F_{11}(A") + 2F(E") = 0{,}02 \text{ (nicht normiert)}$$

$$f_\gamma = F_{22}(A") = 0{,}8 \text{ (nicht normiert)}$$

Während sich für die Symmetrie C_{3h} des $S(NSi)_3$-Gerüstes vernünftige Kraftkonstanten ergeben, ließen sich für die weniger wahrscheinlichen Punktgruppen D_{3h} und C_{3v} nur sinnlose Werte errechnen.

4. Bis(N-trimethylsilylimido)schwefel $S[NSi(CH_3)_3]_2$

Sowohl die Struktur als auch die Infrarot- und Ramanspektren des Moleküls Bis(N-trimethylsilylimido)schwefels $S[NSi(CH_3)_3]_2$ sind bislang unbekannt. Daher soll das Ziel dieses Kapitels wiederum eine Bestimmung der Symmetrie über die Analyse der Schwingungsspektren sein. Anschließend werden die Bindungsverhältnisse mit Hilfe von Kraftkonstanten charakterisiert.

Die Verbindung $S[NSi(CH_3)_3]_2$ ist dem in Kapitel 3 behandelten Tris(N-trimethylsilylimido)schwefel $S[NSi(CH_3)_3]_3$ sehr ähnlich. Das zentrale Schwefelatom trägt die gleichen Gruppen, lediglich seine Oxidationsstufe ist von sechs auf vier und seine Koordinationszahl von drei auf zwei erniedrigt. Der wesentliche Unterschied ist also das freie Elektronenpaar am Schwefel, das eine lineare -N=S=N- Anordnung unwahrscheinlich erscheinen läßt. Ob das $S(NSi)_2$-Gerüst dennoch wie das $S(NSi)_3$-Gerüst eben oder ob es dreidimensional gebaut ist, wäre interessant zu erfahren.

Mögliche Symmetrien mit gewinkeltem -N=S=N- Skelett sind in Abb.7 dargestellt.

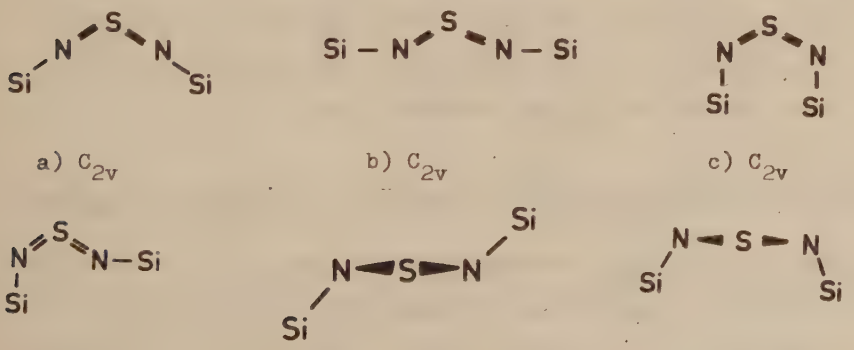


Abb.7: Symmetriemöglichkeiten für das $S(NSi)_2$-Gerüst

Die ersten vier Strukturen entsprechen ebenen Gerüsten, während die anderen beiden eine dreidimensionale Symmetrie zeigen. Die höchst mögliche Symmetrie C_{2v} zeigt in Abb.7a einen gestreckten Winkel β ($\sphericalangle$SNSi) und einen Diederwinkel τ ($\sphericalangle$NSNSi) von 0°, in Abb.7b einen Winkel $\beta < 180^\circ$ und $\tau = 180^\circ$ und in Abb.7c $\beta < 180^\circ$ und $\tau = 0^\circ$. Dabei muß bedacht werden, daß sich die relativ voluminösen Trimethylsilylgruppen im letzteren Fall (Abb.7c) auch für große Werte von α ($\sphericalangle$NSN) sterisch noch behindern können. Die Symmetrie C_2 (Abb.7e) stellt eine trans-Form des Moleküls dar, während Abb.7f (Symmetrie C_2) die entsprechende cis-Form ist. Beide Möglichkeiten sind bereits für das ähnliche Molekül $C[=NSi(CH_3)_3]_2$[21] erörtert worden, wobei in diesem Fall der linearen -N=C=N- Gruppe eine trans-Symmetrie ermittelt wurde.

4.1 Darstellung

Für die Darstellung des Bis(N-trimethylsilylimido)schwefel gibt es mehrere Möglichkeiten[39),40),41)]. In diesem Fall wird die Verbindung durch Reaktion von $SOCl_2$ mit $NaN[Si(CH_3)_3]_2$ in Äther bei -70°C dargestellt. Das Produkt wird durch mehrmaliges Destillieren abgetrennt und gereinigt. Man erhält eine schwach gelbliche Flüssigkeit, deren Reinheit mittels eines Gaschromatographen überprüft wird.

4.2 Schwingungsspektren und Zuordnung der Normalschwingungen

Die aufgenommenen Spektren werden in Abb.8,9,10 und in Tab.6 gezeigt. Die Analyse soll entsprechend derjenigen beim $S[NSi(CH_3)_3]_3$ vorgenommen werden, indem zuerst die $Si(CH_3)_3$-Gruppenfrequenzen zugeordnet werden.

Die CH_3-Schwingungen in $Si(CH_3)_3$-Gruppen sind sehr lagekonstant[16], sodaß $\nu_{as}CH_3$, $\nu_s CH_3$, $\delta_{as}CH_3$, $\delta_s CH_3$, $\delta_{as}SiCH$ und $\delta_s SiCH$ ohne weiteres entsprechend Tab.6 und Tab.1 zugeordnet werden können. Aus den früher erwähnten Gründen gilt das gleiche für die beiden SiC-Valenzschwingungen. Dagegen sind die NSiC-Deformationen und die Torsion viel kopplungsanfälliger. Da jedoch diese Kopplungen ähnlich denen im bereits diskutierten $S[NSi(CH_3)_3]_3$ sein sollten, kann entsprechend Tab.2 verfahren werden.

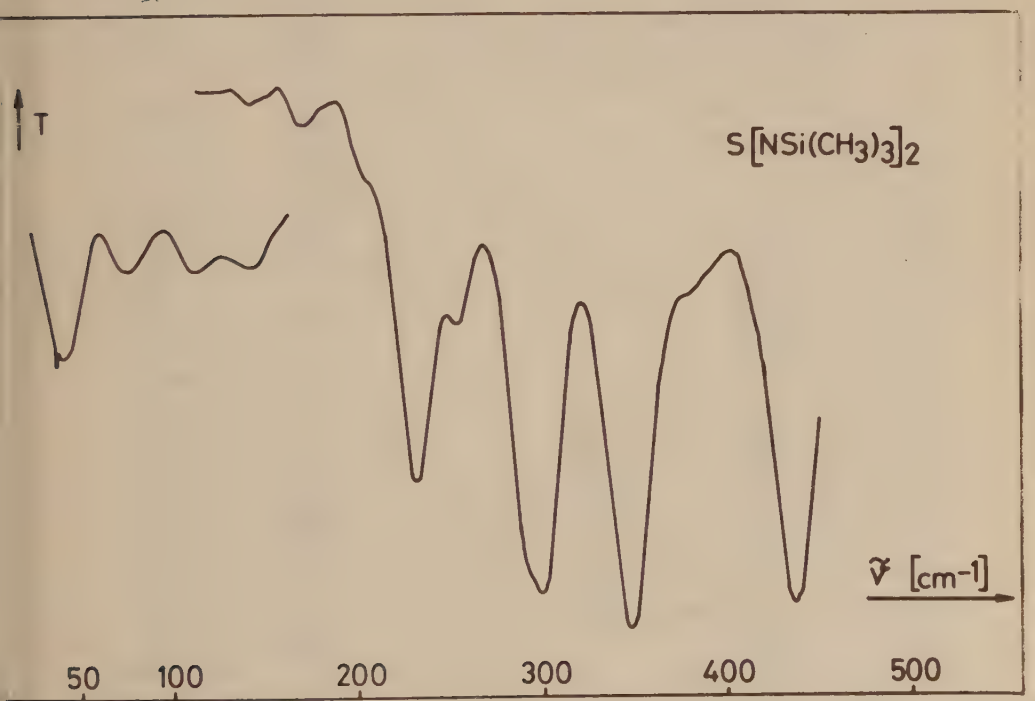


Abb.8: IR-Spektrum von $S[NSi(CH_3)_3]_2$ im Bereich von 450-50 cm^{-1}

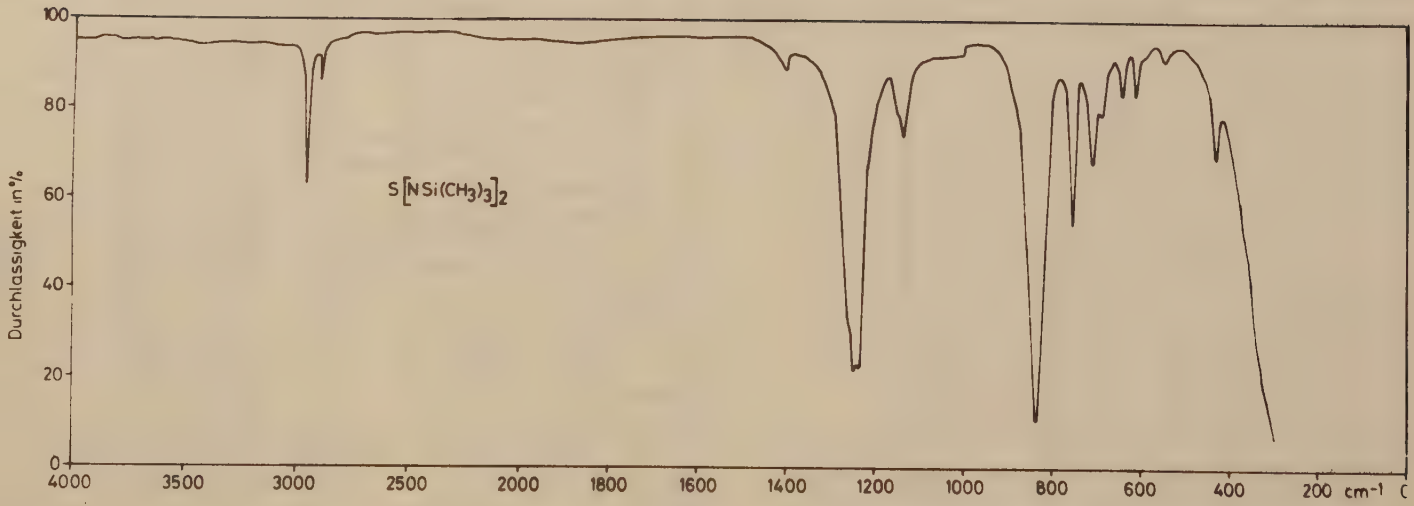


Abb.9: IR-Spektrum von $S[NSi(CH_3)_3]_2$ im Bereich von 4000-400 cm^{-1}

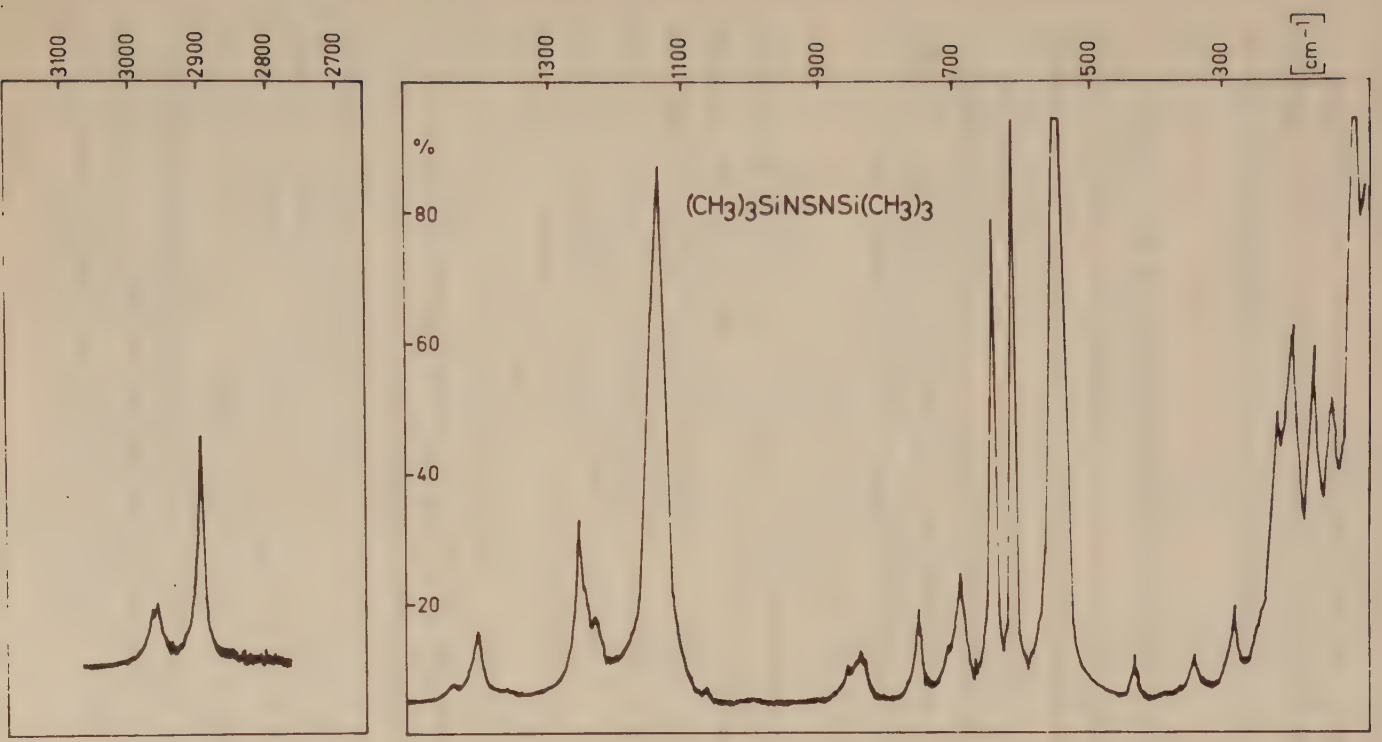


Abb.10: Raman-Spektrum von $S[NSi(CH_3)_3]_2$ im Bereich von 4000-50 cm^{-1}

Im Spektrum des $S[NSi(CH_3)_3]_2$ sind im Gegensatz zum $S[NSi(CH_3)_3]_3$ mehrere $Si(CH_3)_3$- Gruppenfrequenzen aufgespalten, das heißt die zufällige Entartung von Schwingungen ist gering. Dieses wiederum läßt auf eine niedere oder gar keine Symmetrie innerhalb der CH_3-Gruppen schließen.

Vor der Zuordnung der Normalschwingungen des $S(=NSi)_2$-Gerüstes sollen noch einige Symmetriebetrachtungen vorgenommen werden. Die Gesamtzahl neun der nach der Zuordnung der $Si(CH_3)_3$-Gruppenfrequenzen verbleibenden Banden gibt zunächst keinen Anhaltspunkt über die Wahrscheinlichkeit der in Abb.7 gezeigten möglichen Strukturen, denn die Zahl der möglichen Schwingungen (3n-6) ist gerade neun und somit für alle Punktgruppen gleich.

Bessere Aussagen macht dagegen die Zahl der im Ramanspektrum polarisierten Linien. So hat die Punktgruppe C_{2v} (Abb. 7a, 7b, 7c) nach den Auswahlregeln vier polarisierbare Banden, die Punktgruppe C_s im Fall der Abb.7d sieben, im Fall der Abb.7f fünf. Die Punktgruppe C_2 (Abb.7e) schließlich zeigt wiederum fünf polarisierbare Frequenzen.

Das aufgenommene Ramanspektrum des $S[NSi(CH_3)_3]_2$ hat nach der Zuordnung der $Si(CH_3)_3$-Gruppenfrequenzen gerade noch fünf polarisierbare Banden, welches sowohl gegen eine C_{2v}-Symmetrie (Abb.7a, 7b, 7c) wie auch gegen eine C_s-Symmetrie (Abb.7d) spricht. Dagegen unterstützt der Befund C_2-(Abb.7e) und C_s(Abb.7f)- Symmetrie. Zu einer solchen ziemlich niedrigen Symmetrie des $S(NSi)_2$- Gerüstes paßt auch der Befund der geringen Tendenz zur zufälligen Entartung der Frequenzen innerhalb der $Si(CH_3)_3$-Gruppen. Eine endgültige Entscheidung kann jedoch erst nach der Zuordnung getroffen werden.

	Ra(fl)	IR(fl)	IR(g)	Zuordnungen Gerüst	Zuordnungen -Si(CH_3)$_3$
ν_1	110,5 ps	110 s		τ_sNSNSi	
	143,5 dps	143 s			x
	171,6 dpm	172 s			
ν_2	-	186 ss		τ_{as}NSNSi	
	202,8 dpm	204 Sch			x
	225,8 dps	224,1 s			
	254,8 dpSch	253 ss			
ν_3	287,7 ps	288 ss		δ_sSNSi	
ν_4	-	296,8 w			
	347,6 dps	345,9 m		δ_{as}SNSi	x
ν_5	436,2 p?s	436,0 m	436,8 m	δNSN i.p.	
ν_6	554,4 psst	550,2 s	550,6 s	ν_sNSi	
ν_7		616,2 s	616,5 s	ν_{as}NSi	
	617,3 pst	616,2 s	616,5 s		ν_sSiC
	646,8 pst	646,6 s	646,6		
	694,1 dps	693,4 s			ν_{as}SiC
	714,1 dpSch	714,3 m	715,7 m		
	757,4 dps	758,2 m	759,7 m		δ_sSiCH
	841,6 dps 861,2 dpss	840,4 sst	846,5 sst		δ_{as}SiCH
ν_8	1139,6 pst	1139,7 m	1150,5 m	ν_sSN	
	1236,9 dps	1240,0 st	1249,6 st		$\delta_s CH_3$
ν_9	1261,3 dpm	1260,8 st	1265,2 st	ν_{as}SN	
	1411,4 dps	1408,4 s	1410,3 ss		$\delta_{as} CH_3$
	2898,0 pm	2898,5 s	2906,3 s		$\nu_s CH_3$
	2959,7 dps	2958,9 m	2965,0 m		$\nu_{as} CH_3$

Tab.6: Schwingungsfrequenzen des Moleküls $S[NSi(CH_3)_3]_2$

(die mit ν_1-ν_9 bezeichneten Banden gehören zum $S(NSi)_2$-Gerüst

x=$\delta_{as}SiC_3$, $\delta_s SiC_3$, δ_{as}NSiC, δ_sN iC, τ_{as}SNSiC_3, τ_sSNSiC_3

Um die Zuordnung zu erleichtern, sollen die Symmetriekoordinaten nach Gleichung (14) aufgestellt werden, die zeigt, welche Arten von Schwingungen auftreten. Für die vier möglichen Punktgruppen ergeben sich folgende Koordinaten:

Punktgruppe C_{2v} (Abb.7a, 7b, 7c)

A_1 $R_1 = 2^{-1/2}(\Delta d_1 + \Delta d_2)$

$R_2 = 2^{-1/2}(\Delta r_1 + \Delta r_2)$

$R_3 = \alpha$

$R_4 = 2^{-1/2}(\Delta\beta_1 + \Delta\beta_2)$

A_2 $R_5 = 2^{-1/2}(\Delta\tau_1 + \Delta\tau_2)$

B_1 $R_6 = 2^{-1/2}(\Delta\tau_1 - \Delta\tau_2)$

B_2 $R_7 = 2^{-1/2}(\Delta d_1 - \Delta d_2)$

$R_8 = 2^{-1/2}(\Delta r_1 - \Delta r_2)$

$R_9 = 2^{-1/2}(\Delta\beta_1 - \Delta\beta_2)$

Punktgruppe C_s (Abb.1d)

A': $R_1, R_2, R_3, R_4, R_7, R_8, R_9$

A": R_5, R_6

Punktgruppe C_2 (Abb.1e)

A: R_1, R_2, R_3, R_4, R_5

B: R_6, R_7, R_8, R_9

Punktgruppe C_s (Abb.1f)

A': R_1, R_2, R_3, R_4, R_6

A": R_5, R_7, R_8, R_9

d ist dabei gleich dem SN-Bindungsabstand, r gleich dem NSi-Abstand; α ist der NSN-Winkel, β der SNSi-Winkel und τ der Diederwinkel NSNSi. Die Festlegung des Moleküls im karthesischen Koordinatensystem, die die Einordnung der Symmetriekoordinaten in die unterschiedlichen Rassen bedingt (besonders B-Rassen bei C_{2v}), erfolgte nach Jaffé und Orchin[42].

Nach den Symmetriekoordinaten sollten für die Punktgruppe C_s (Abb.1d) alle Schwingungen außer den Torsionen polarisierbar sein. Diese Tatsache allerdings paßt schon nach der problemlosen Zuordnung der Valenzschwingungen nicht mehr zu den experimentellen Daten. Im Bereich oberhalb von 1000 cm^{-1}, der normalen Erscheinungslage der Schwefel-Stickstoff-Valenzschwingungen (Doppelbindung), bleiben nur noch ν_8 und ν_9 zuzuordnen. ν_9, stark im IR- und depolarisiert im Ramanspektrum, kommt ν_{as}SN zu, während ν_8, stark und polarisierbar im Ramanspektrum der symmetrischen Valenzschwingung entspricht. ν_6 als weitere starke polarisierbare Ramanbande wird ν_sNSi, ν_7 ν_{as}NSi zugesprochen. Beide liegen genau in dem Bereich, der auch bei anderen Molekülen mit $(CH_3)_3$SiN=X-Gruppierungen gefunden wird (siehe auch Kap.3 und 5)[19),21),22)]. ν_7 kann im Ramanspektrum nicht beobachtet werden, weil sie sich mit der symmetrischen SiC-Valenzschwingung überlagert; beide Schwingungen gehören unterschiedlichen Rassen an, so daß eine Überlagerung möglich ist.

Die so getroffene Zuordnung der Valenzschwingungen spricht allein gegen die C_s-Symmetrie (Abb.1d), nicht aber gegen die anderen Punktgruppen.

XY_3	δYXY	XY_2	δYXY	Lit.
ClO_3^- (C_{3v})	479	ClO_2^- (C_{2v})	402	43, 44
NO_3^- (C_{3v})	830	NO_2^- (C_{2v})	827	45, 45
OH_3^+ (C_{3v})	1695	OH_2 (C_{2v})	1595	46 47
CS_2^{2-} (D_{3h})	327	CS_2 ($D_{\infty h}$)	397	48, 49
CO_3^{2-} (D_{3h})	680	CO_2 ($D_{\infty h}$)	667	45, 50
SO_3 (D_{3h})	530	SO_2 (C_{2v})	518	23, 51
$S[NSi(CH_3)_3]_3$ (C_{3h})	424	$S[NSi(CH_3)_3]_2$ (C_{2v})	430	diese Arbeit

Tab.7: "in plane"- Deformationsschwingungen in cm^{-1} von XY_3- und XY_2-Molekülen

Bei der Zuordnung der NSN-Deformationsschwingung soll ein Vergleich mit dem vorher behandelten $S[NSi(CH_3)_3]_3$ einen Hinweis auf die ungefähre Lage erbringen. Dazu zeigt Tab.7 andere XY_3- und XY_2-Moleküle mit den entsprechenden Deformationsschwingungen, deren Bandenlagen meist systematische Unterschiede aufweisen. Ist die Masse des X-Atoms kleiner als die Masse des Y-Atoms, so liegt die XY_3-Deformation im tieferen Wellenzahlbereich als die XY_2-Deformation, wie im CS_3^{2-} und CS_2 (Tab.9). Ist dagegen die X-Masse größer als die Y-Masse, so liegt die XY_3-Deformation höher als diejenige im XY_2-Molekül (ClO_3^- und ClO_2^-; OH_3^+ und OH_2; SO_3 und SO_2). Bei vergleichbaren Massen schließlich ist der Unterschied sehr gering (NO_3^- und NO_2^-; CO_3^{2-} und CO_2). Die Y-Masse der hier betrachteten Moleküle $S[NSi(CH_3)_3]_3$ und

$S[NSi(CH_3)_3]_2$ ist nicht ganz einfach zubestimmen, da die Annahme $m_Y=m_N$ sicherlich falsch ist; denn bei der Deformationsschwingung bewegen sich außer den Stickstoffatomen auch die $Si(CH_3)_3$-Gruppen geringfügig mit. Deshalb kann die Masse des Y mit einem der X-Masse vergleichbaren oder sogar etwas höherem Wert angesetzt werden. Die gesuchte Frequenz für die δNSN im $S[NSi(CH_3)_3]_2$ muß daher im Bereich der δSN_3 des $S[NSi(CH_3)_3]_3$ oder etwas höher liegen. Nur eine einzige Linie, ν_5, kommt in Betracht; sie ist im Ramanspektrum schwach und wahrscheinlich polarisierbar, im IR-Spektrum mittelstark.

Auch bei der Zuordnung der SNSi-Deformationsschwingungen gibt das Spektrum des $S[NSi(CH_3)_3]_3$ eine gute Orientierung. Im letzteren liegt die symmetrische Deformation bei 276 cm^{-1}, die entartete bei 268 cm^{-1}. Eine Zuordnung zu ν_3 (δ_sSNSi) und ν_4(δ_{as}SNSi) erscheint daher sinnvoll.

Als letzte Schwingungen müssen nur noch die Torsionen zugeordnet werden. Dafür verbleiben gerade noch zwei Frequenzen, ν_1 und ν_2. Nur ν_1 ist polarisierbar und entspricht deshalb der symmetrischen Torsionsschwingung, während ν_2 die asymmetrische Torsion darstellt.

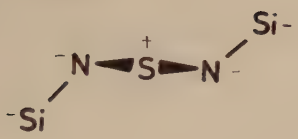
Auffällig ist jedoch, daß im Molekül $S[NSi(CH_3)_3]_3$ die Torsionen bei 92,8 cm^{-1} (τ_{as}NSNSi) und 196 cm^{-1} (τ_sNSNSi) liegen, während sie im Molekül $S[NSi(CH_3)_3]_2$ bei 186 cm^{-1} (τ_{as}NSNSi) und 110,5 cm^{-1} (τ_sNSNSi) erscheinen. In beiden Verbindungen liegen die symmetrische und die asymmetrische Torsion weit auseinander, jedoch ist einmal die asymmetrische Torsion die tiefere Frequenz, zum anderen die symmetrische Torsion. Zur Erklärung soll eine anschauliche Beschreibung

der Schwingung herangezogen werden: eine Torsionsschwingung τ NSNSi bedeutet eine Veränderung des Winkels zwischen der Fläche NSN und der Fläche SNSi. Die symmetrische Torsionsschwingung im Molekül $S[=NSi(CH_3)_3]_5$ stellt damit eine Drehung aller SNSi-Flächen im oder entgegen dem Uhrzeigersinn dar. Das gleiche gilt im Molekül $S[=NSi(CH_3)_3]_2$ mit C_s-Symmetrie (Abb.1f). Im gleichen Molekül mit C_{2v}- oder C_2-Symmetrie (Abb.7b und Abb.7e) bedeutet die symmetrische Torsion jedoch, daß eine SNSi-Fläche sich im Uhrzeigersinn verdreht, die andere aber gegen den Uhrzeigersinn! Für die asymmetrische Torsionsschwingung gilt entsprechend das Gegenteil.

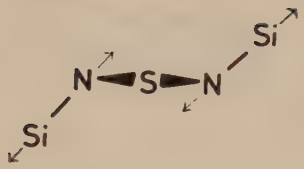
Zusammenfassend ausgedrückt heißt das, daß die symmetrische NSNSi-Torsionsschwingung im $S[=NSi(CH_3)_3]_5$-Molekül der asymmetrischen des $S[=NSi(CH_3)_3]_2$ mit C_2-Symmetrie entspricht und umgekehrt. Daraus wiederum läßt sich folgern, daß auch die zugehörigen Frequenzen vertauscht sind. Hätte das Molekül aber C_s-Symmetrie, wären die Frequenzen ähnlich denen im $S[NSi(CH_3)_3]_3$.

Als Ergebnis der Zuordnung können aufgrund der fünf polarisierbaren Banden im Ramanspektrum und ihrer zugehörigen Symmetriekoordinaten die Punktgruppen C_{2v} und C_s (Abb.7a, 7b, 7c, 7d) ausgeschlossen werden. Gegen die C_s-Symmetrie, wie Abb.7f sie zeigt, spricht außer der Lage der Torsionsschwingungen die große sterische Hinderung der voluminösen Trimethylsilylgruppen. Eine Struktur mit C_2-Symmetrie wird jedoch durch alle bisherigen Ergebnisse unterstützt. Für diese Punktgruppe sind in Abb.11 alle Schwingungen anschaulich, aber vereinfacht dargestellt.

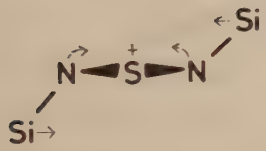
a) ν_sSN(A)



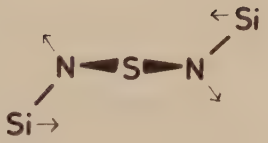
b) ν_sNSi(A)



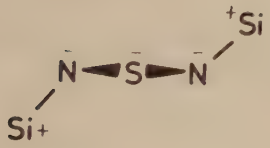
c) δNSN(A)



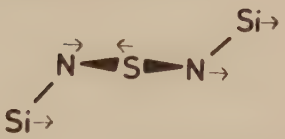
d) δ_sSNSi(A)



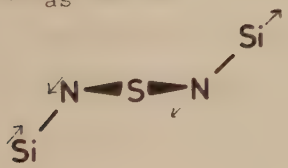
e) τ_sNSNSi(A)



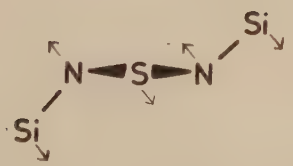
f) ν_{as}SN(B)



g) ν_{as}NSi(B)



h) δ_{as}SNSi(B)



i) τ_{as}NSNSi(B)

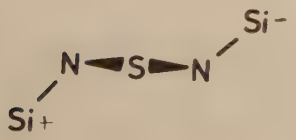


Abb.11: Schwingungen des $S(NSi)_2$-Gerüstes mit C_2-Symmetrie

4.3 Kraftkonstanten und Struktur

Wie im $S[NSi(CH_3)_3]_3$ wird auch im $S[NSi(CH_3)_3]_2$ zur Berechnung der Kraftkonstanten die $Si(CH_3)_3$-Gruppe als Massenpunkt A betrachtet. Die g-Matrix wird entsprechend Kap. 3 aufgestellt, daran kann nach Gleichung (12) die G-Matrix ermittelt werden. Mit Hilfe der Säkulargleichung (13) werden die Molekülkraftkonstanten nach Fadini[32),33),34)] bestimmt.

Bei der Berechnung für die wahrscheinliche Symmetrie C_2 werden folgende Werte benutzt: d=1,5 Å, r=1,7 Å, β=120° bzw. 140°. Der SNSi-Winkel β wird zunächst mit 120° angenommen, in einem zweiten Rechnungsablauf mit 140°. Der letztere Wert wird aus der Berechnung des Moleküls $S[NSi(CH_3)_3]_3$ entnommen. Eine Veränderung der auf 1,5 Å und 1,7 Å festgesetzten Bindungsabstände bewirkt auch hier wie in Kap.3 in der Rechnung keine wesentlichen veränderungen der F-Matrix-Diagonalelemente. Der Diederwinkel τ schließlich beträgt 90°.

Im folgenden wird versucht, die Größe des NSN- Winkels einzugrenzen. Seine Veränderung hat sehr starken Einfluß auf die Rechenergebnisse, da er als trigonometrische Funktion in beinahe jedes Element der G-Matrix eingeht. Die Möglichkeit seiner Optimierung ist ähnlich derjenigen in Kap.3, da auch in diesem Fall $F_{22}(A)$ und $F_{22}(B)$ gleich groß sind, gemäß

$$F_{22}(A) = F_{22}(B) = f_r$$

Am Schnittpunkt der beiden Kurven $F_{22}(A)(\alpha)$ und $F_{22}(B)(\alpha)$, beide in Abhängigkeit von α variiert, liegt das Optimum des Winkels α . Abb.12 und Tab.8 zeigen für verschiedene α die berechneten Werte von $F_{22}(A)$ und $F_{22}(B)$. Dabei wird α zwischen

100° und 160° verändert, jeweils in Abständen von 10°.

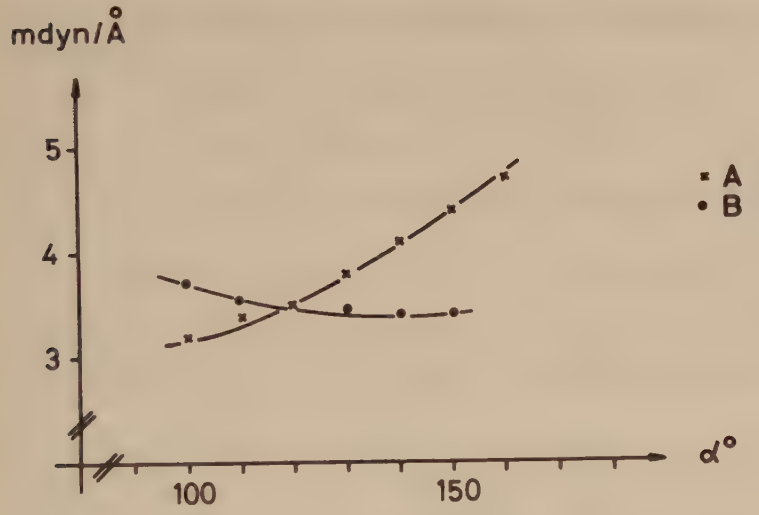


Abb.12: F_{22}(A) und F_{22}(B) als Funktion von α (für β=140°) für die Punktgruppe C_2

Ein Schnittpunkt kann dabei nur für β=140° festgestellt werden, nicht aber für einen SNSi-winkel von 120°. Das so gefundene Winkel-Optimum liegt etwa bei α=120° und f_r=3,5 mdyn/Å, welche vernünftige Werte sowohl für die Kraftkonstante als auch für den Winkel darstellen. Die Ungenauigkeit der Winkelberechnung kann mit ± 5% veranschlagt werden.

α= NSN	F_{11}	F_{22}	F_{33}	F_{44}	F_{55}	F_{11}	F_{22}	F_{33}	F_{44}
100	7,7	3,2	2,0	1,1	0,3	8,2	3,7	0,6	0,1
110	8,2	3,4	1,8	1,2	0,3	7,8	3,6	0,5	0,1
120	8,7	3,5	1,3	1,2	0,3	7,5	3,5	0,6	0,1
130	9,4	3,8	1,3	1,3	0,1	7,2	3,5	0,6	0,1
140	10,0	4,1	1,2	1,4	0,07	7,0	3,4	0,7	0,1
150	10,5	4,4	1,1	1,5	0,04	6,9	3,4	0,6	0,03
160	10,9	4,7	1,0	1,6	0,01	-	-	-	-
	A					B			

Tab.8: Diagonalelemente der Symmetriekraftkonstantenmatrix für das $S(NSi)_2$-Gerüst mit C_2-Symmetrie

Nach Gleichung (11) lassen sich nun die inneren Kraftkonstanten f aus den Symmetriekraftkonstanten F berechnen (α=120°):

$$f_d = \frac{1}{2}\left[F_{11}(A) + F_{11}(B)\right] = 8{,}1 \text{ mdyn/Å}$$

$$f_r = F_{22}(A) = F_{22}(B) = 3{,}5 \text{ mdyn/Å}$$

$$f_\alpha = F_{33}(A) = 1{,}3 \text{ (nicht normiert)}$$

$$f_\beta = \frac{1}{2}\left[F_{44}(A) + F_{33}(B)\right] = 0{,}9 \text{ (nicht normiert)}$$

$$f_\tau = \frac{1}{2}\left[F_{55}(A) + F_{44}(B)\right] = 0{,}2 \text{ (nicht normiert)}$$

Für die Punktgruppe C_{2v} wurde trotz der geringen Wahrscheinlichkeit eine Berechnung mit denselben Werten durchgeführt. Dabei ergaben sich zum Teil Werte ohne Sinn, wie negative Diagonalelemente der Symmetriekraftkonstantenmatrix; außerdem wiesen die Kurven $F_{22}(A_1)$ und $F_{22}(B_2)$ keinen Schnittpunkt auf, wenn α zwischen 70° und 180° variiert wurde.

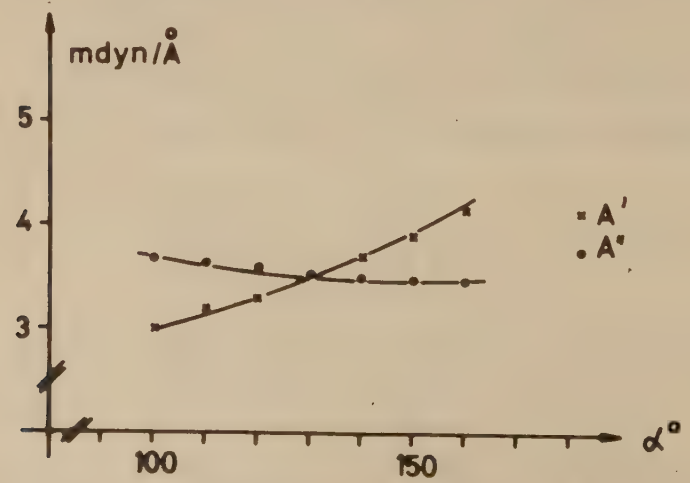


Abb.13: $F_{22}(A')$ und $F_{22}(A")$ in Abhängigkeit von α (β=140°)

Dagegen kann für eine C_s-Symmetrie (Abb.7f) eine Berechnung durchgeführt werden, die, wie Abb.13 und Tab.9 zeigen, für α einen Wert von 132° und f_r= 3,5 mdyn/Å ergeben. Beides gilt für einen Winkel β=140°, da sich bei 120° kein Schnittpunkt ergibt. Obwohl diese Rechnung ein Ergebnis bringt, muß bedacht werden, daß nicht jedes Ergebnis unbedingt sinnvoll ist. Der Winkel α=132° erscheint für eine C_s-Symmetrie viel zu klein, als daß sich die voluminösen Trimethylsilylgruppen nicht gegenseitig hindern. Im Gegenteil muß die Wechselwirkung ziemlich groß sein, weil die Siliciumatome nur etwa 3,5 Å voneinander entfernt sind.

α= NSN	F_{11}	F_{22}	F_{33}	F_{44}	F_{55}	F_{11}	F_{22}	F_{33}	F_{44}
100	7,5	3,0	1,4	0,7	0,07	8,3	3,7	0,9	0,07
110	8,0	3,2	1,4	0,7	0,06	7,9	3,7	0,9	0,05
120	8,4	3,3	1,3	0,8	0,05	7,5	3,6	0,9	0,04
130	9,0	3,5	1,2	0,8	0,04	7,3	3,6	0,8	0,03
140	9,4	3,7	1,1	0,9	0,03	7,0	3,5	0,8	0,02
150	9,8	3,9	1,1	0,9	0,02	6,9	3,5	0,8	0,01
160	10,0	4,2	1,0	0,9	0,01	6,8	3,5	0,8	0,007
	A'					A"			

Tab.9: Diagonalelemente der Symmetriekraftkonstantenmatrix für die Punktgruppe C_s(Abb.7f)

Auch bei dem ähnlichen Molekül Bis(N-trimethylsilyl)carbodiimid $C[=NSi(CH_3)_3]_2$[21] wurde eine der C_s-Symmetrie des $S[NSi(CH_3)_3]_2$ entsprechende cis-Struktur ausgeschlossen, da die Spektren Alternativverbote aufwiesen, die zugunsten der trans-Struktur sprechen. Diese trans-Struktur des $C(NSi)_2$-Gerüstes mit C_{2h}-Symmetrie ergibt eine gute Übereinstimmung mit der hier postulierten C_2-Symmetrie des $S(NSi)_2$-Gerüstes (Abb.14). Da der vierwertige Schwefel im Gegensatz zum Kohlenstoff ein freies Elektronenpaar hat, muß der NSN-Winkel

kleiner als der NCN-Winkel, also kleiner als 180° sein. Mit anderen Worten, das Molekül ist am Schwefel abgeknickt. Daraus ergibt sich eine optimale Raumverteilung der drei Liganden (zwei Stickstoff und ein Elektronenpaar), und der Trimethylsilylgruppen. Die gegenseitige Wechselwirkung wird auf ein Minimum beschränkt.

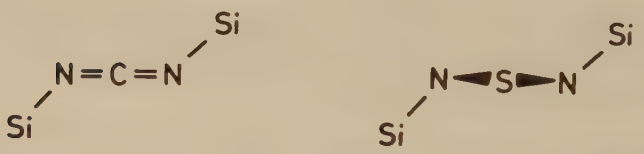


Abb.14: Struktur vom $C(NSi)_2$- und $S(NSi)_2$-Gerüst

5. Bis(N-trimethylsilylimido)schwefeldifluorid $F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$

Bis(N-trimethylsilylimido)schwefeldifluorid $F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$ liegt bezüglich der Oxidationsstufe und der Koordinationszahl zwischen den beiden vorher besprochenen Molekülen. Die zweifache Koordination mit Stickstoff entspricht derjenigen beim Bis(N-trimethylsilylimido)schwefel, die Oxidationsstufe sechs ist genauso wie im $S[NSi(CH_3)_3]_3$. Ob einer der beiden Faktoren ausschlaggebend für die Struktur des Moleküls ist, soll in diesem Kapitel geklärt werden.

Mögliche Symmetrien für das $F_2S(NSi)_2$-Gerust zeigt Abb.15. Dabei sind Strukturen mit linearen -N=S=N- Gruppierungen sowie planare F_2SN_2-Konformationen nicht berücksichtigt, da sie unwahrscheinlich erscheinen; bisher bekannte ähnliche Moleküle, wie SO_2F_2[52] haben eine verzerrt tetraedrische Struktur. In Abb.15a-d sind Symmetriemöglichkeiten mit ebenem $S(NSi)_2$-Gerüst dargestellt; dabei ist die Gruppierung von Abb.15a wegen des gestreckten SNSi-Winkels weniger wahrscheinlich. Strukturen, wie in Abb.15c und 15f, beinhalten eine starke sterische Hinderung der großen $Si(CH_3)_3$-Gruppen.

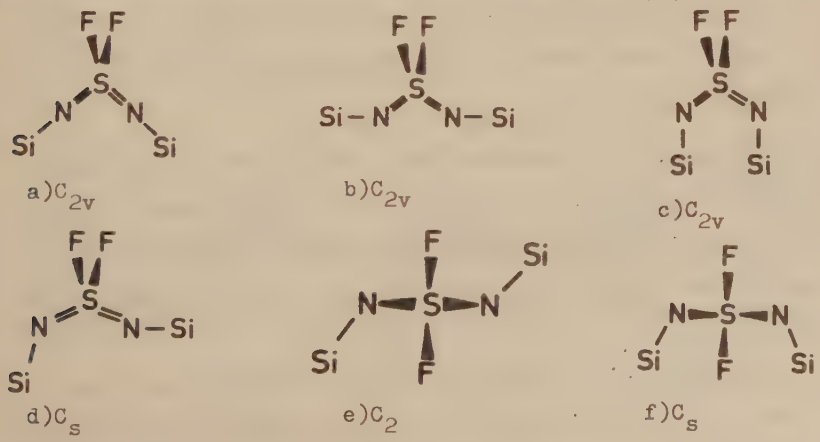


Abb.15: Symmetriemöglichkeiten für das $F_2S(NSi)_2$-Gerüst

Über die Zuordnung der Normalschwingungen und die Berechnung der Kraftkonstanten wird versucht, eine Aussage über Symmetrie und Bindungsverhältnisse des $F_2S(NSi)_2$-Gerüstes zu erhalten.

5.1 Darstellung

Bis(N-trimethylsilylimido)schwefeldifluorid wird dargestellt durch Reaktion von NSF_3 mit $LiN[Si(CH_3)_3]_2$ in Petroläther nach einer etwas abgeänderten Arbeitsvorschrift von Glemser und Wegener[11]. Die beiden Komponenten werden im Molverhältnis 1:1 eingesetzt, sodaß $S[NSi(CH_3)_3]_3$ kaum gebildet wird. (Vergl.Kap.3) Dafür fällt außer $F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$ eine weitere Komponente, nämlich $S[NSi(CH_3)_3]_2$ an. Beide Substanzen haben etwa den gleichen Siedepunkt, sodaß eine gaschromatographische Trennung notwendig ist. $F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$ wird als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 158°/749 Torr erhalten.

5.2 Schwingungsspektren und Zuordnung der Normalschwingungen

Die aufgenommenen Spektren werden in Abb.16, 17, 18 und Tab. 10 wiedergegeben. Die Analyse soll entsprechend derjenigen bei den Molekülen $S[NSi(CH_3)_3]_3$ und $S[NSi(CH_3)_3]_2$ vorgenommen werden, indem zuerst die $Si(CH_3)_3$-Gruppenfrequenzen zugeordnet werden.

Da die Trimethylsilylgruppen nur an ein Stickstoffatom koordiniert sind, ebenso wie in den vorher besprochenen Molekülen, liegen auch die Schwingungen ähnlich. Die Zuordnung, deren Gründe früher schon erwähnt sind, erfolgt entsprechend Tab.1, 2, 10.

Vor der endgültigen Zuordnung der Normalschwingungen des $F_2S(NSi)_2$-Gerüstes, müssen noch einige Symmetriezusammenhänge erörtert werden. Auch in diesem Fall kann die Bandenpolarisierbarkeit im Ramanspektrum Aufschluß über die Wahrschein-

lichkeit einer Struktur geben. Das aufgenommene Ramanspektrum zeigt nach der Zuordnung der $Si(CH_3)_3$-Gruppenfrequenzen noch acht polarisierbare Banden. Da eine C_{2v}-Symmetrie des $F_2S(NSi)_2$-Gerüstes nach den Auswahlregeln nur sechs polarisierbare Banden erwarten ließe, scheint diese Punktgruppe wenig wahrscheinlich.

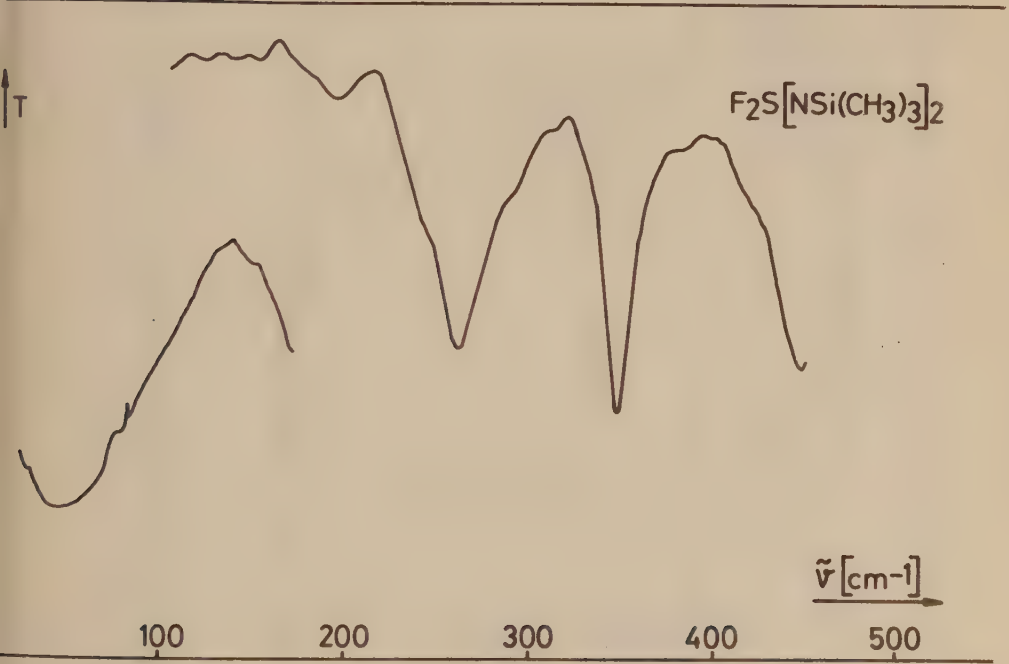


Abb.16: IR-Spektrum von $F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$ im Bereich von 450-50 cm^{-1}

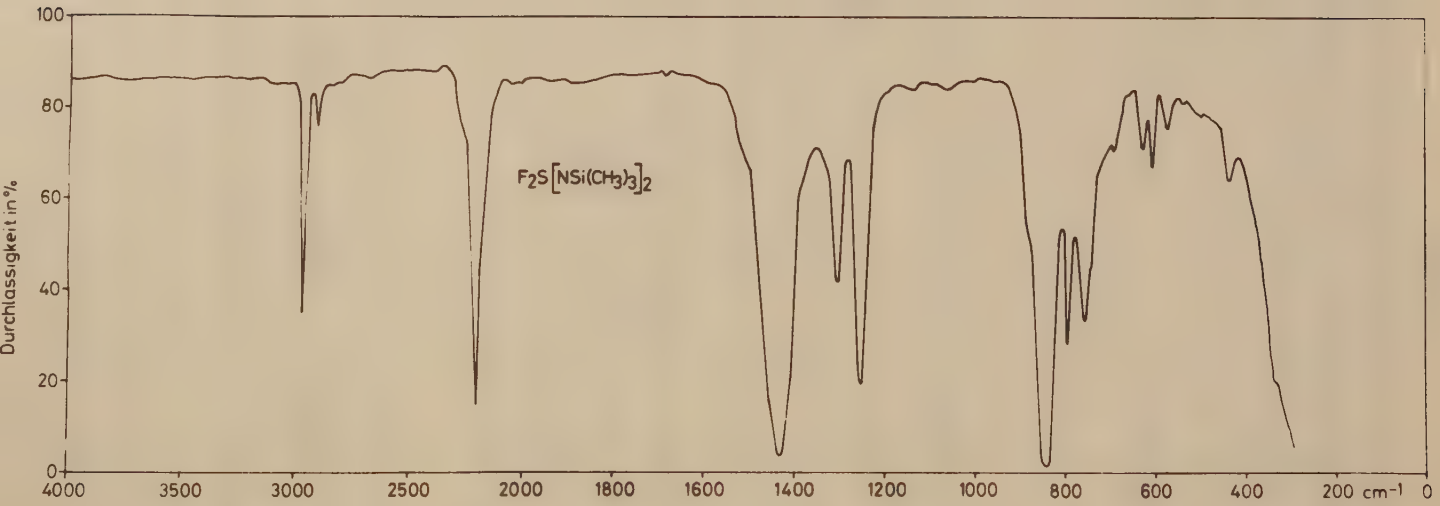


Abb.17: IR-Spektrum von $F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$ im Bereich von 4000-400 cm^{-1}

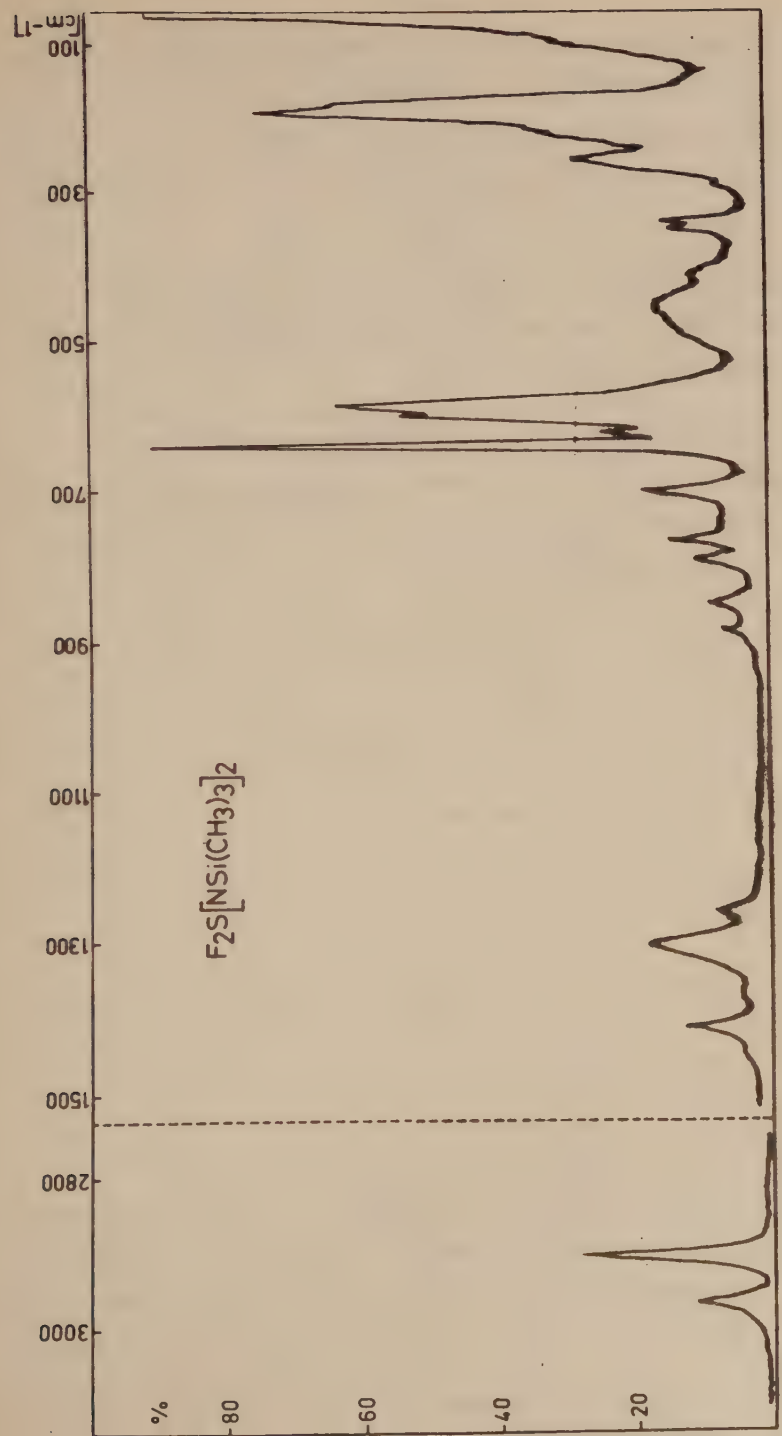


Abb.18: Raman-Spektrum von $F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$ im Bereich von 4000-50 cm^{-1}

Eine C_s-Symmetrie (Abb.15d) ergibt zehn polarisierbare Banden und ist damit ebenfalls kaum möglich. Neun bzw. acht polarisierbare Banden kommen den Punktgruppen C_s (Abb.15f) bzw. C_2 zu, wonach aus diesem Aspekt heraus eine C_2-Symmetrie am besten paßt.

Insgesamt werden in den Spektren fünfzehn Banden gefunden, was auch zu erwarten ist, da alle Schwingungen für sämtliche Punktgruppen aktiv sind.

Als Hilfe bei der Zuordnung der Normalschwingungen werden auch für das $F_2S(NSi)_2$-Gerüst die Symmetriekoordinaten nach Gleichung (14) aufgestellt. Für die Punktgruppe C_2 ergibt sich folgendes:

$$A \quad R_1 = 2^{-1/2}(\Delta d_1+\Delta d_2)$$

$$R_2 = 2^{-1/2}(\Delta r_1+\Delta r_2)$$

$$R_3 = 2^{-1/2}(\Delta s_1+\Delta s_2)$$

$$R_4 = \Delta\alpha$$

$$R_5 = 2^{-1/2}(\Delta\beta_1+\Delta\beta_2)$$

$$R_6 = \Delta\delta$$

$$R_7 = \frac{1}{2}(\Delta\varepsilon_1-\Delta\varepsilon_2+\Delta\varepsilon_3-\Delta\varepsilon_4)$$

$$R_8 = 2^{-1/2}(\Delta\tau_1+\Delta\tau_2)$$

$$B \quad R_9 = 2^{-1/2}(\Delta d_1-\Delta d_2)$$

$$R_{10} = 2^{-1/2}(\Delta r_1-\Delta r_2)$$

$$R_{11} = 2^{-1/2}(\Delta s_1 - \Delta s_2)$$

$$R_{12} = 2^{-1/2}(\Delta \beta_1 - \Delta \beta_2)$$

$$R_{13} = \frac{1}{2}(\Delta \varepsilon_1 + \Delta \varepsilon_2 - \Delta \varepsilon_3 - \Delta \varepsilon_4)$$

$$R_{14} = \frac{1}{2}(\Delta \varepsilon_1 - \Delta \varepsilon_2 - \Delta \varepsilon_3 + \Delta \varepsilon_4)$$

$$R_{15} = 2^{-1/2}(\Delta \tau_1 - \Delta \tau_2)$$

Punktgruppe C_s (Abb.15f):

A': R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_{11}, R_{13}, R_{15}

A": R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{12}, R_{14}

Punktgruppe C_{2v}:

A_1: R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6

A_2: R_7, R_8

B_1: R_{11}, R_{13}, R_{15}

B_2: R_9, R_{10}, R_{12}, R_{14}

Punktgruppe C_s (Abb.15d):

A': R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_{10}, R_{12}, R_{14}

A": R_7, R_8, R_{11}, R_{13}, R_{15}

Dabei ist d gleich dem SN-Bindungsabstand, r gleich dem NSi-Abstand, s gleich dem SF-Abstand; α ist der NSN-Winkel, δ der FSF-Winkel, ε der NSF-Winkel, β der SNSi-Winkel und τ der Dieder-Winkel.

	Ra(fl)	IR(fl)	IR(g)	Zuordnungen $F_2S(=NSi)_2$	$-Si(CH_3)_3$
ν_1	129,8p(?)ss	130 ss		τ_s	
	150 ?Sch	150 Sch			x
	179,8 dpSch	179 Sch			x
ν_2	189,9 dpm	192 s		τ_{as}	
	218,4p(?)Sch				x
	235 Sch	238 Sch			x
	253,8 dps	253 m			x
ν_3	290 p(?)ss	290 Sch		δ_sSNSi	
ν_4		313 Sch		δ_{as}SNSi	
ν_5	335,5 ps			δ FSF	
	344,0 ps	344,8 m			x
ν_6	380 dpss	382 ss		δ_{as}NSF	
ν_7	407,6 ps	409 Sch		δ_sNSF	
ν_8		436,4 m	443,5 s	δ_{as}NSF	
ν_9	452,5 pm			δ NSN	
ν_{10}	582,0 pst	582,8 s	582,8 s	ν_sNSi	
	595,9 pSch				
ν_{11}	617,9 dps	617,0 m	617,0 m	ν_{as}NSi	
	636,5 pst	636,7 s	638,4 s		$\nu_s SiC_3$
	696,7 dpm	696,0 ss	696,1 s		$\nu_{as} SiC_3$
	736,6 dpss	735,6 Sch			
	765,6 dpm	761,0 m	765,4 m		δ_sSiCH
ν_{12}	788,7 pm	788,9 m	797,5 m	ν_sSF	
	846,8 dps	843,1 sst	852,1 sst		δ_{as}SiCH
ν_{13}	885,1 dps	885 Sch		ν_{as}SF	
	1256,9 ps	1253,5 st	1259,8 st		$\delta_s CH_3$
ν_{14}	1303,1 pm	1300,1 s	1312,8 m	ν_sSN	
	1413,4 dpm-s				$\delta_{as} CH_3$
ν_{15}		1435,0 st	1441,5 sst	ν_{as}SN	
		2198,0 st	2207,8 m		$\nu_{15}+\delta_s$SiCH
	2902,7 pm	2900,1 s	2908,7 s		$\nu_s CH_3$
	2965,5 dps	2959,7 m-st	2967,3 m		$\nu_{as} CH_3$

Tab. 10: Schwingungsfrequenzen des Moleküls $F_2S[=NSi(CH_3)_3]_2$ x=$\delta_{as}SiC_3$, $\delta_s SiC_3$, δ_{as}NSiC, δ_sNSiC, τ_{as}NSiC$_3$, τ_sSNSiC$_3$

Eine einfache Zuordnung ergibt sich für die sechs möglichen Valenzschwingungen des $F_2S(NSi)_2$-Gerüstes. Die beiden höchsten Banden ν_{14} und ν_{15}, von denen eine (ν_{14}) polarisierbar ist, können ν_sSN und ν_{as}SN zugesprochen werden. SF-Valenzschwingungen mit sechswertigem Schwefel erscheinen meist im Bereich zwischen 700 cm^{-1} und 900 cm^{-1} [53)-56)]. In Frage kommen dementsprechend nur ν_{12} und ν_{13}. ν_{12}, eine mittelstarke Linie und polarisierbar im Ramanspektrum, entspricht der symmetrischen SF-Valenzschwingung, ν_{13}, im IR-Spektrum durch die sehr starke Absorption der SiCH-Deformation teilweise verdeckt, stellt die asymmetrische Valenzschwingung dar.

Ein Vergleich mit den Spektren des $S[NSi(CH_3)_3]_3$ (Tab.3) und des $S[NSi(CH_3)_3]_2$ (Tab.8) rechtfertigt die Zuordnung von ν_{11} und ν_{10} zu den Schwingungen ν_{as} NSi und ν_s NSi. Dabei fällt auf, daß die asymmetrische Valenzschwingung sehr lagekonstant ist, während die Frequenzen der symmetrischen Valenzschwingung von 531 cm^{-1} im $S[NSi(CH_3)_3]_3$ über 552 cm^{-1} im $S[NSi(CH_3)_3]_2$ auf 582 cm^{-1} im $F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$ ansteigen. Diese Erscheinung sollte im wesentlichen auf unterschiedliche Kopplungseffekte zurückzuführen sein, das heißt auf Abstoßung benachbarter Schwingungen in gleichen Rassen. Für alle drei Moleküle trifft zu, daß die symmetrische Valenzschwingung von der gleichen Rasse ist wie ν_s SN. Durch die große Entfernung beider Frequenzen - etwa 600 cm^{-1} - ist die Abstoßung sehr klein. Wichtiger sind dagegen die kopplungsfähigen Deformationsschwingungen, da diese in einem wesentlich engeren Bereich zu finden sind. Im Fall des $S[NSi(CH_3)_3]_3$ mit C_{3h}-Symmetrie ist es allerdings nur eine einzige Deformationsschwingung, nämlich δ_sSNSi (277 cm^{-1}). Im Molekül $S[NSi(CH_3)_3]_2$ mit C_2-Symmetrie gibt es zwei benachbarte Deformationsschwingungen, δ_sSNSi (288 cm^{-1}) und δNSN(436 cm^{-1}), zu dem eine Torsionsschwingung

bei 110 cm^{-1}. Besonders die NSN-Deformation wird aufgrund ihrer Lage mit der NSi-Valenzschwingung koppeln. Sogar vier Deformationsschwingungen - δNSN(453 cm^{-1}), δ_sSNSi(290 cm^{-1}), δFSF(336 cm^{-1}) und δ_sNSF(408 cm^{-1}) - und eine Torsionsschwingung (130 cm^{-1}) treten im Molekül $F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$ mit der bis jetzt wahrscheinlichsten Symmetrie C_2 in derselben Rasse wie die NSi-Valenzschwingung auf. Die zunehmende Abstoßung zwischen der ν_sNSi und der sich vergrößernden Zahl der benachbarten Deformationen bedingt eine Verschiebung der Valenzschwingung zu höheren Wellenzahlen in der angegebenen Reihenfolge.

Lediglich die symmetrischen Valenzschwingungen des $F_2S(NSi)_2$-Gerüstes sind nach dieser Zuordnung polarisierbar. Dieser Befund stimmt mit den Auswahlregeln für die Punktgruppe C_2 aber auch für C_{2v} überein, widerspricht dagegen einer C_s-Symmetrie (Abb.15d und 15f). Für letztere müssen nach der Symmetriekoordinatenaufstellung entweder ν_{as}SF(C_s:Abb.15f) oder ν_{as}NSi und ν_{as}SN(C_s:Abb.15d) zusätzlich polarisierbar sein. Das ist aber mit Sicherheit nicht der Fall.

Für die nach der Gesamtzahl der polarisierbaren Schwingungen wahrscheinlichste Punktgruppe C_2 werden vier polarisierbare Deformationsschwingungen -δNSN, δFSF, δ_sNSF, δ_sSNSi - erwartet, gegenüber drei nicht polarisierbaren. Der entsprechende Frequenzbereich zwischen 500 cm^{-1} und 200 cm^{-1} zeigt im Ramanspektrum gerade vier polarisierbare Banden, im Bereich unterhalb von 200 cm^{-1} eine weitere. Ein $F_2S(NSi)_2$-Gerüst mit C_{2v}-Symmetrie hätte im Bereich zwischen 500 cm^{-1} und 200 cm^{-1} nur drei polarisierbare Banden, darunter keine.

Die höchste der polarisierbaren Frequenzen, ν_9 entspricht der NSN-Deformation, ein Vergleich mit Tab.3 und Tab.8 rechtfertigt

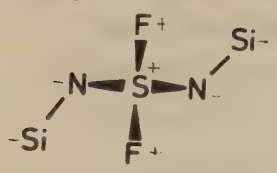
diese Zuordnung. Die SNSi-Deformationsschwingungen lassen ähnliche Frequenzen vermuten wie in den Molekülen $S[NSi(CH_3)_3]_3$ (268 cm^{-1} und 277 cm^{-1}) und $S[NSi(CH_3)_3]_2$ (288 cm^{-1} und 297 cm^{-1}). ν_3 (δ_sSNSi) und ν_4 (δ_{as}SNSi) passen zu diesen Voraussetzungen.

Es verbleiben je zwei polarisierbare und depolarisierte Banden. Die tiefere der polarisierbaren Frequenzen ν_5 kommt der FSF-Deformation zu, die erwartungsgemäß nach den beiden SNSi-Deformationen die tiefste Deformationsfrequenz einnimmt (δSNSi: Bewegung des schweren Siliciumatoms). Auch im Vergleichsmolekül F_2SO_2 liegt FSF bei 384 cm^{-1} [53),54)]. Die höhere Frequenz, ν_7 wird der symmetrischen NSF-Deformation zugeordnet, während die beiden depolarisierten Banden ν_6 und ν_8 den asymmetrischen NSF-Deformationen zukommen.

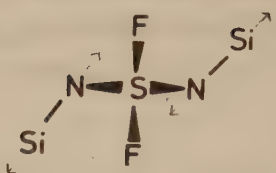
Die Banden ν_1 und ν_2, von denen ν_1 polarisierbar ist, können als letzte den beiden Torsionsschwingungen zugesprochen werden. Sie haben eine ähnliche Lage wie in $S[NSi(CH_3)_3]_2$, das heißt die symmetrische Torsion liegt tiefer als die asymmetrische, im Gegensatz zum $S[NSi(CH_3)_3]_3$. Dieser Befund ist jedoch nicht ungewöhnlich, da nach bisherigen Ergebnissen das $F_2S(NSi)_2$-Gerüst die gleiche Symmetrie wie das $S(NSi)_2$-Gerüst hat.

Eine C_2-Symmetrie des $F_2S(NSi)_2$-Gerüstes ist aufgrund der vorliegenden Resultate wahrscheinlich. Mit den anderen möglichen Symmetrien scheinen die aufgenommenen Spektren nicht vereinbar. Für die Punktgruppe C_2 sind in Abb.19 alle Schwingungen anschaulich, aber vereinfacht dargestellt.

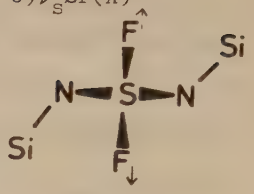
a) ν_sSN(A)



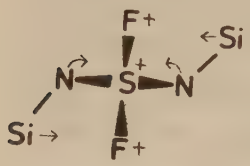
b) ν_sNSi(A)



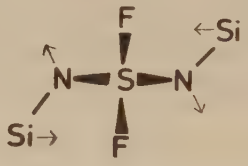
c) ν_sSF(A)



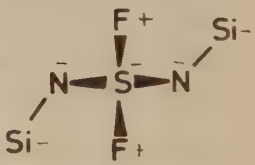
d) δNSN(A)



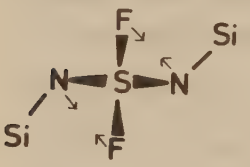
e) δ_sSNSi(A)



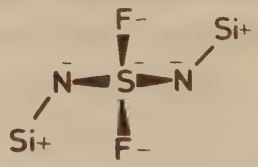
f) δFSF(A)



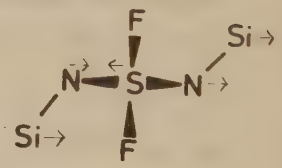
g) δ_sNSF



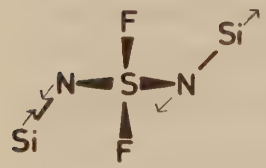
h) τ_sNSNSi



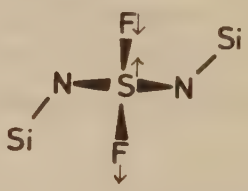
i) ν_{as}SN(B)



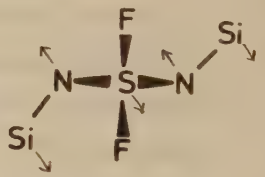
k) ν_{as}NSi(B)



l) ν_{as}SF(B)



m) δ_{as}SNSi(B)



n) δ_{as}NSF(B)

o) δ_{as}NSF(B)

p) τ_{as}NSNSi

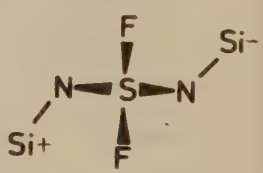


Abb.19: Schwingungen des $F_2S(NSi)_2$-Gerüstes mit C_2-Symmetrie

5.3 Kraftkonstanten und Struktur

Auch in diesem Fall wird für die Berechnung der Kraftkonstanten nach Gleichung (13) die $Si(CH_3)_3$-Gruppe als Massenpunkt A betrachtet. Die Rechnung wird für die wahrscheinliche Punktgruppe C_2 durchgeführt. Da die geometrischen Daten des Moleküls nicht bekannt sind, müssen Erfahrungswerte herangezogen werden. Die Bindungsabstände d=1,50 Å und r=1,70 Å werden entsprechend den Molekülen $S[NSi(CH_3)_3]_3$ und $S[NSi(CH_3)_3]_2$ gewählt. Der SF-Abstand s sei wie im F_2SO_2[52] 1,53 Å. Wie in den beiden bereits behandelten Schwefelimiden wird auch hier der SNSi-Winkel β gleich 140° gesetzt.

Die Winkel α, δ und ε sind nicht unabhängig voneinander, da sie die Winkel eines verzerrten Tetraeders darstellen. Eine Optimierung dieser Winkel durch die Kraftkonstanten ist in diesem Fall problematisch. Ausgehend von Gleichung (11) ergibt sich wiederum

$$F_{22}(A) = F_{22}(B) = f_r ,$$

wobei f_r die innere Kraftkonstante für die NA-Valenzschwingung ist. Durch Variation der Winkel α, δ und ε soll sich ein Schnittpunkt, also auch ein Optimum der Winkel, der Kurven $F_{22}(A)(\alpha,\delta,\varepsilon)$ und $F_{22}(B)(\alpha,\delta,\varepsilon)$ ergeben.

Es muß jedoch bedacht werden, daß aus der Schwingungsrasse A in der Rechnung eine Matrix vom Rang acht, aus der Rasse B eine Matrix vom Rang sieben gebildet wird. Die Lösungsmannigfaltigkeit einer Matrix vom Rang n mit nur n bekannten Größen ist entsprechend sehr groß, das heißt annähernd exakte Werte sind nicht möglich. Aus diesem Grunde wird hier auf eine zu umfangreiche Rechnung verzichtet, die die Genau-

igkeit der Ergebnisse nicht erhöhen würde.

Für die Werte $\alpha=124^{\circ}$, $\delta=96^{\circ}$ und $\varepsilon=109{,}5^{\circ}$ wird eine hinreichende Übereinstimmung von $F_{22}(A)$ und $F_{22}(B)$ gefunden, ihre Differenz beträgt 0,09 mdyn/Å. Folgende Ergebnisse lieferte die Rechnung nach der Methode von Fadini [32)-34)] :

$$f_d = \tfrac{1}{2}\left[F_{11}(A)+F_{11}(B)\right] = 9{,}5 \text{ mdyn/Å}$$

$$f_r = F_{22}(A)=F_{22}(B) = 4{,}2 \text{ mdyn/Å}$$

$$f_s = \tfrac{1}{2}\left[F_{33}(A)+F_{33}(B)\right] = 4{,}8 \text{ mdyn/Å}$$

$$f_\alpha = F_{44}(A) = 0{,}6 \text{ (nicht normiert)}$$

$$f_\beta = \tfrac{1}{2}\left[F_{55}(A)+F_{44}(B)\right] = 0{,}8 \text{ (nicht normiert)}$$

$$f_\delta = F_{66}(A) = 0{,}5 \text{ (nicht normiert)}$$

$$f_\tau = \tfrac{1}{2}\left[F_{88}(A)+F_{77}(B)\right] = 0{,}05 \text{ (nicht normiert)}$$

Für f_ε gibt es keine Lösung, sondern nur angenäherte Werte:

$$f_\varepsilon - f_{\varepsilon'} = \tfrac{1}{2}\left[F_{77}(A)+F_{66}(B)\right] = 1{,}0 \text{ (nicht normiert)}$$

$$f_\varepsilon - f_{\varepsilon''} = \tfrac{1}{2}\left[F_{55}(B)+F_{66}(B)\right] = 0{,}9 \text{ (nicht normiert)}$$

$$f_\varepsilon - f_{\varepsilon'''} = \tfrac{1}{2}\left[F_{77}(A)+F_{55}(B)\right] = 1{,}1 \text{ (nicht normiert)}$$

Der sinnvollste dieser Werte scheint der zweite zu sein, da jeder Winkel ε mit dem gegenüberliegenden Winkel ε'' die geringste Wechselwirkung haben sollte.

6. N-trimethylsilylimidoschwefeloxid $OSNSi(CH_3)_3$

Als letztes Molekül wird in diesem Kapitel N-trimethylsilylimidoschwefeloxid $OSNSi(CH_3)_3$ behandelt. Es unterscheidet sich von allen anderen bereits besprochener Molekülen durch die einfache Koordination des Schwefels mit der Imidogruppe. Die Oxidationsstufe ist wie im $S[NSi(CH_3)_3]_2$ +4. Mit Hilfe von Raman- und IR-Spektren wird im folgenden versucht, Aufschlüsse über Struktur und Bindungsverhältnisse des OSNSi-Gerüstes zu erhalten.

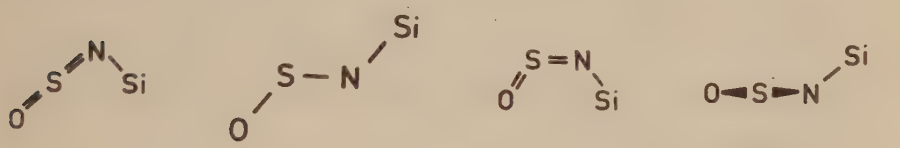


Abb.20: Strukturmöglichkeiten für das OSNSi-Gerüst

Mögliche Symmetrien für das OSNSi-Gerüst zeigt Abb.20. Lineare OSNSi-Strukturen erscheinen kaum möglich, da sowohl der Schwefel als auch der Stickstoff ein freies Elektronenpaar tragen. Die höchste Symmetrie ist daher C_s (Abb.20a, 20b, 20c). Eine Unterscheidungsmöglichkeit bietet hier lediglich der Diederwinkel, der bei der Struktur von Abb.20b 180°, bei derjenigen von Abb.20c 0° beträgt. In Abb.20d ist schließlich eine symmetrielose Struktur darstellt.

6.1 Darstellung

N-trimethylsilylimidoschwefeloxid wird dargestellt durch Reaktion von $SOCl_2$ und $(R_3Si)_3N$ unter Katalyse von $AlCl_3$ bei 80°C [57),58)]. Durch destillatives Abtrennen und mehrmaliges Umkondensieren entsteht $(CH_3)_3SiNSO$ als farblose Flüssigkeit,

deren Reinheit gaschromatographisch bestätigt wird.

6.2 Schwingungsspektren und Zuordnung der Normalschwingungen

Die aufgenommenen Spektren zeigen Abb.21, 22, 23 und Tab.11. Die Analyse erfolgt wie bei den zuvor behandelten Molekülen, indem zuerst die $Si(CH_3)_3$-Gruppenfrequenzen zugeordnet werden. Nach Tab.1 und Tab.11 ergibt sich die Lage der CH_3-Schwingungen; sie sind ebenso wie die SiC-valenzschwingungen sehr lagekonstant. Wie schon diskutiert wurde, sind dagegen die NSiC-Deformationen und Torsionen viel kopplungsanfälliger. Deshalb werden sie entsprechend Tab.2 summarisch zugeordnet. Eine Aufspaltung der $Si(CH_3)_3$-Gruppenfrequenzen ist hier nicht zu beobachten, da sie aufgrund von nur einer $Si(CH_3)_3$-Gruppe kaum möglich ist[16].

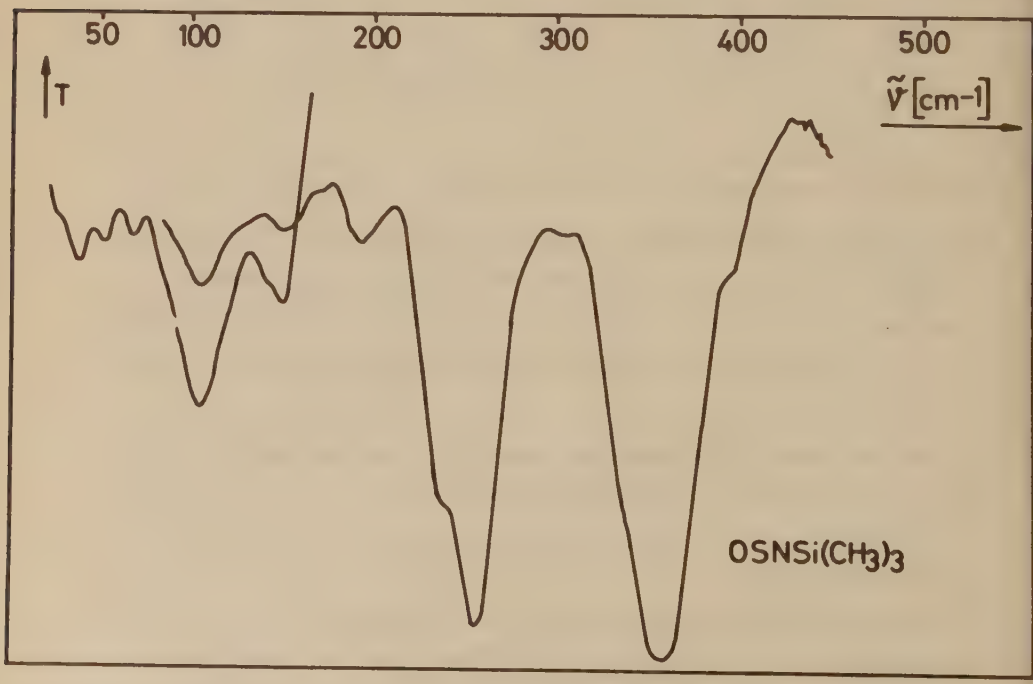


Abb.21: IR-Spektrum von $OSNSi(CH_3)_3$ im Bereich von 450-50 cm-1

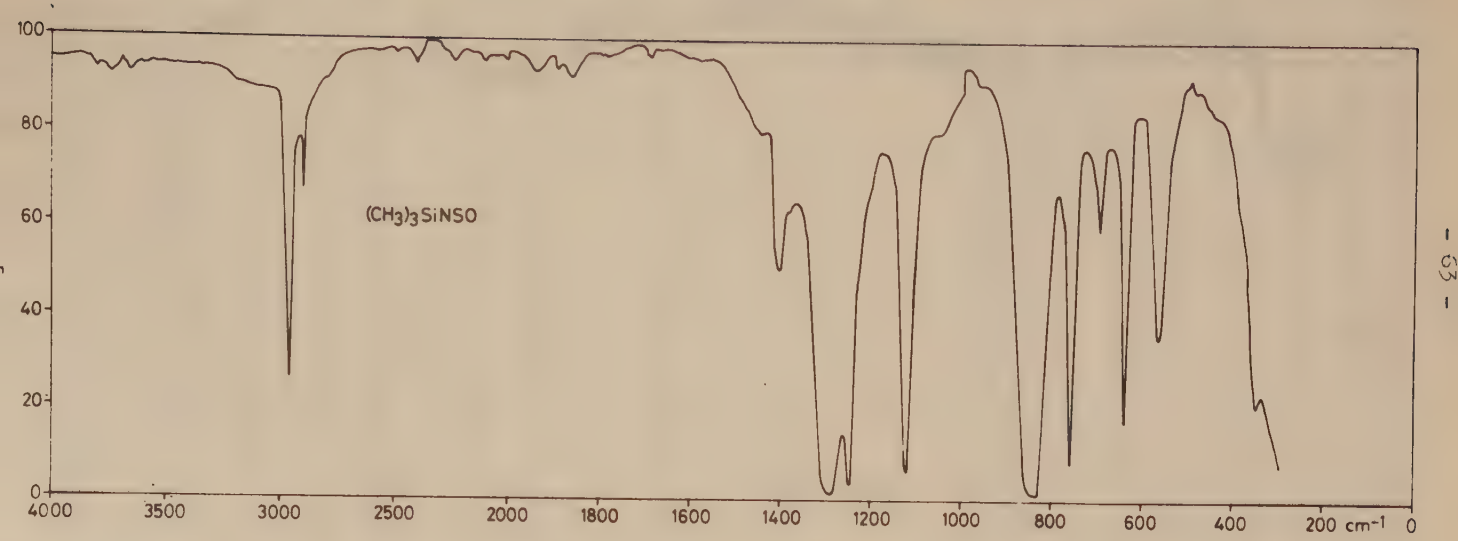


Abb.22: IR-Spektrum von $OSNSi(CH_3)_3$ im Bereich von 4000-400 cm^{-1}

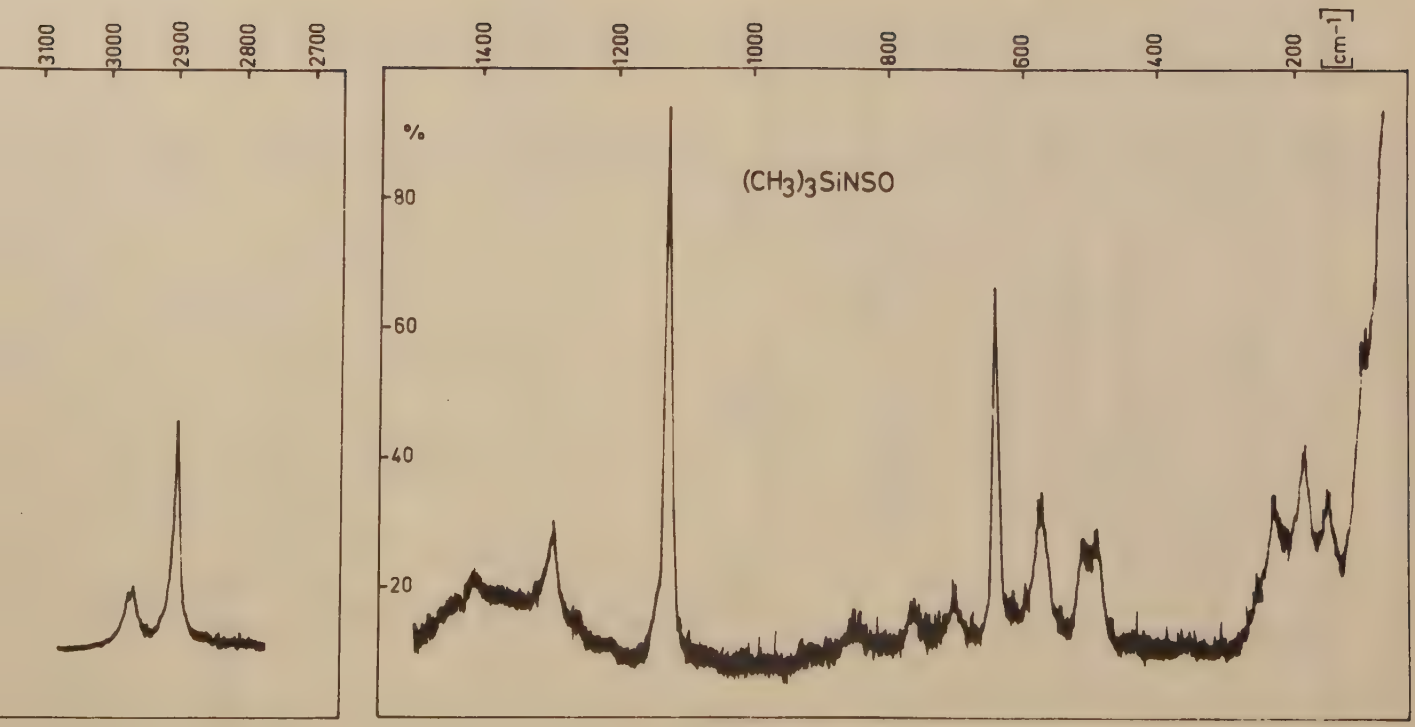


Abb.23: Raman-Spektrum von $OSNSi(CH_3)_3$ im Bereich von 4000-50 cm^{-1}

Die Zuordnung der Normalschwingungen des OSNSi-Gerüstes ist recht einfach, da nur sechs Frequenzen zu erwarten sind. Im Fall einer C_s-Symmetrie sollten fünf, im Fall ohne Symmetrie sämtliche sechs Schwingungen polarisierbar sein. Das aufgenommene Ramanspektrum zeigt eine depolarisierte und fünf polarisierte Banden, nachdem die $Si(CH_3)_3$-Gruppenfrequenzen bereits zugeordnet sind. Dieser Hinweis deutet auf eine C_s-Symmetrie hin.

Die Aufstellung der Symmetriekoordinaten nach Gleichung (14) ist in diesem Fall trivial. Es ergibt sich für eine C_s-Symmetrie:

$$
\begin{aligned}
A' \quad R_1 &= \Delta d \\
R_2 &= \Delta r \\
R_3 &= \Delta a \\
R_4 &= \Delta \beta \\
R_5 &= \Delta \gamma \\
A'' \quad R_6 &= \Delta \tau
\end{aligned}
$$

Dabei ist d gleich dem SN-Bindungsabstand, r gleich dem NSi-Abstand, a gleich dem SO-Abstand; β entspricht dem SNSi-Winkel, γ dem NSO-Winkel und τ dem Diederwinkel.

Vor der Zuordnung der Normalschwingungen sollen noch einige grundsätzliche Überlegungen erörtert werden. Das OSNSi-Gerüst besteht aus vier Atomen, von denen jeweils zwei annähernd gleiche Massen haben. Ihre räumliche Anordnung stellt nach der Zahl der polarisierbaren Banden wahrscheinlich eine C_s-Symmetrie dar, deren zweidimensionale Struktur ideal für $(p \longrightarrow d)_\pi$-Rückbindungen, sowie für Schwingungsmischungen ist. Solche Wechselwirkungen der einzelnen Schwingungen müssen in

diesem Fall wesentlich stärker sein als in den vorher behandelten Molekülen. Neben der erwähnten Struktur sprechen dafür die ähnlichen Massen, hinzu kommt, daß nahezu alle Schwingungen in einer Rasse zu finden sind. Man kann daher die angegebenen Symmetriekoordinaten nur als Grenzfall betrachten, da man besser von einer symmetrischen und einer asymmetrischen NSO-Valenzschwingung spricht als von νSN und νSO. Das gleiche gilt auch für die Deformationen δNSO und δSNSi, die eher zwei gemischte Schwingungen darstellen: δ_{as}OSNSi und δ_{s}OSNSi. Natürlich müssen auch ν_{as}NSO und δ_{as} OSNSi polarisierbar sein, wenn eine C_s-Symmetrie vorliegt. Allerdings ist keine totale Polarisierbarkeit zu erwarten.

Die Zuordnung ist ziemlich eindeutig. Für die Valenzschwingungen ν_{as}NSO und ν_{s}NSO ist eine ähnliche Lage wie für ν_{as} SN und ν_{s}SN im $S[NSi(CH_3)_3]_2$ zu erwarten, da im letzten die fast gleiche Gruppe NSN schwingt. Diese Bedingungen passen zu ν_5 und ν_6, von denen ν_6 die höhere Frequenz und weniger polarisierbar ist und deshalb ν_{as}NSO entspricht. ν_4, eine starke Bande im IR- und polarisierbar im Ramanspektrum, kommt der NSi-Valenzschwingung zu. Sie liegt damit genau zwischen ν_{s}NSi und ν_{as}NSi des $S[NSi(CH_3)_3]_2$.

Die beiden letzten polarisierbaren Banden ν_3 und ν_2 müssen den Deformationen δ_{as}OSNSi und δ_{s}OSNSi zugeordnet werden. Diese Frequenzen liegen tiefer als eine δNSO (etwa 600 cm^{-1}-650 cm^{-1}) und höher als eine δSNSi (etwa 260 cm^{-1}-320 cm^{-1}), was für eine gemischte Schwingung spricht.

Die einzige depolarisierte Bande ν_1 stellt die Torsion τ dar.

	Ra (fl)	IR (fl)	IR (g)	Zuordnung Gerüst	Zuordnung $-Si(CH_3)_3$
ν_1	99 dpss	103 s		τ OSNSi	
	151,2 dpm	150 s			x
	188,5 dpm	190,5 ss			
	231,3 dps	232 Sch			
	254 dpss	254,2 s			
	355,9 dpss	356,8 m			
ν_2	491,3 pm	490 ss		δ_sOSNSi	
ν_3	510,9 pm	510 ss		δ_{as}OSNSi	
ν_4	573,4 pm	572,0 st	577,6 m-st	ν NSi	
	644,0 pst	643,4 m	647,8 st		ν_sSiC
	702,1 dps	701,7 s-m	704,1 s		ν_{as}SiC
	762,1 dps	764,2 m	764,8 m		δ_sSiCH
	850,0 dps	849,7 sst	853,9 sst		δ_{as}SiCH
ν_5	1130,6 psst	1128,7 st	1138,2 st	ν_sNSO	
	1253,7 dps	1254,8 st	1260,9 st		$\delta_s CH_3$
ν_6	1298,8 pm	1300,7 st	1305,1 st	ν_{as}NSO	
	1409,3 dps	1410,8 s	1409,3 s		$\delta_{as}CH_3$
	2901,1 pm	2902,5 s	2910,0 s		$\nu_s CH_3$
	2966,0 dps	2954,3 m	2971,1 m		$\nu_{as}CH_3$

Tab.11: Schwingungsfrequenzen des Moleküls $OSNSi(CH_3)_3$

x = $\delta_{as}SiC_3$, $\delta_s SiC_3$, $\delta_{as}NSiC$, $\delta_s NSiC$, τ SNSiC_3

Auch die Untersuchengen an N-Halogen-Sulfinylaminen XNSO mit X = F, Cl, Br, J[59] sowie die Behandlung von HNSO und DNSO[60] mit Hilfe der Schwingungsspektroskopie erbrachten für alle Moleküle eine C_s-Symmetrie. In Tab.12 sind die NSO-Valenzschwingungen aller Moleküle aufgeführt. Ihre Reihenfolge entspricht genau der Elektronegativitätsänderung

der X-Liganden, die vom Fluor zum $-Si(CH_3)_3$ stetig abnimmt. Mit Ausnahme von FNSO erhöht sich mit abnehmender Elektronegativität des X die mittlere Frequenz $\bar{\nu}$NSO (arithmetisches Mittel aus ν_{as}NSO und ν_sNSO).

FNSO	ClNSO	BrNSO	JNSO	DNSO	HNSO	$(CH_3)_3SiNSO$	Zuordnung
1230	1221	1214	1247	1257	1261	1299	ν_{as}NSO
995	989	1000	1028	1055	1090	1129	ν_sNSO
1113	1105	1107	1138	1156	1176	1214	$\bar{\nu}$NSO

Tab.12: Vergleich einiger -NSO-Valenzschwingungen

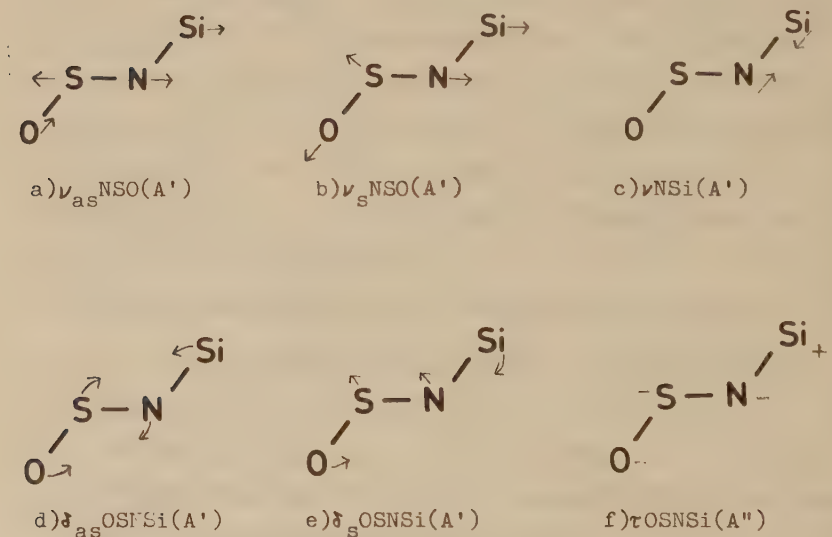


Abb.24: Schwingungen des OSNSi-Gerüstes mit C_s-Symmetrie (trans-Form)

Für die Halogen-substituierten NSO-Verbindungen konnte Eysel[59] eine cis-Struktur nachweisen, indem er Rotationsschwingungsspektren auswertete. Im Fall des HNSO und DNSO wurde keine Entscheidung getroffen. Ebenso ist eine Aussage über cis- oder trans-Struktur im $OSNSi(CH_3)_3$ nicht möglich, da eine entsprechende Auflösung des Schwingungsspektrums nicht erreicht werden konnte.

Abb.24 zeigt abschließend die vereinfachten Schwingungsformen des trans-OSNSi-Gerüstes mit C_s-Symmetrie.

6.3 Kraftkonstanten und Struktur

Wie in Kap.3, 4 und 5 wird auch bei dieser Kraftkonstantenberechnung die $Si(CH_3)_3$-Gruppe als Massenpunkt A betrachtet. Die G-Matrix wird entsprechend Kap.3 aufgestellt, und die F-Matrix wird nach der Methode von Fadini berechnet.

Bei der Berechnung für die wahrscheinliche Symmetrie C_s werden folgende Werte eingegeben: r=1,7 Å, d=1,50 Å, a=1,43 Å, β=140°/120° und γ=125°/115°. Der Diederwinkel τ muß für die cis-Form 0° und für die trans-Form 180° sein. Die Rechnungen werden für beide Strukturen sowie auch für beide Winkel β und γ durchgeführt (Tab.13). Wie die Ergebnisse zeigen, ist jedoch bei einem solchen Molekül mit sehr niederer Symmetrie durch Kraftkonstantenberechnungen keine eindeutige Aussage über cis- oder trans-Struktur möglich. Bei den drei schon behandelten Molekülen existierten jeweils zwei NSi-Valenzschwingungen, wobei die Gleichheit ihrer Kraftkonstanten einen Lösungsweg zur Eingrenzung der Geometrie bot. Diese oder eine ähnliche Möglichkeit besteht für das OSNSi-Gerüst nicht. Es muß jedoch bedacht werden, daß eine cis-Symmetrie, wie sie für die halogenierten Imide vorgeschlagen wurde, für

das Molekül $OSNSi(CH_3)_3$ sterisch sehr ungünstig erscheint. Das Ergebnis dieser Kapitels kann jedoch nur die Symmetrie C_s darstellen, die durch die Spektren wahrscheinlich ist.

	cis ($\tau=0^o$)		trans ($\tau=180^o$)	
	β=140 γ=125	β=120 γ=115	β=140 γ=125	β=120 γ=115
$f_d=F_{11}(A')$	8,6	8,7	8,3	8,2
$f_r=F_{22}(A')$	3,8	3,4	4,2	3,9
$f_a=F_{33}(A')$	9,8	9,9	9,6	10,1
$f_\beta=F_{44}(A')$	3,5	4,8	2,5	2,5
$f_\gamma=F_{55}(A')$	3,1	3,3	2,5	2,5
$f_\tau=F$ (A")	0,01	0,03	0,04	0,07

Tab.13: Kraftkonstanten für das OSNSi-Gerüst

7. Vergleich mit anderen SN-Kraftkonstanten und Bindungsordnungen

Die Schwefel-Stickstoff-Kraftkonstanten der vier untersuchten Moleküle lassen sich, wie Tab.14 zeigt, gut in die Reihe der schon bekannten Werte einordnen. Eine größere Aussagekraft als die Kraftkonstanten selbst haben aber die Bindungsordnungen N, die sich als

$$N = \frac{f_N \, r_N}{f_1 \, r_1} \qquad (17)$$

oder

$$N = 0{,}57 \, \frac{f_N}{f_1} + 0{,}43 \, \sqrt{\frac{f_N}{f_1}} \qquad (18)$$

nach Siebert[61),62)] berechnen lassen.

Es zeigt sich, daß die hier bearbeiteten Verbindungen etwa einen Bindungsgrad von 2 aufweisen. Die SN-Bindung ist also durch erhebliche π-Bindungsanteile verstärkt, sodaß man von einer Doppelbindung sprechen kann.

Molekül	$f_{SN}\left[\frac{mdyn}{Å}\right]$	r_{SN} [Å]	N_{SN}	Lit.
NSF_3	12,55	1,416	2,7	63,34,54
NSF	10,71	1,446	2,4	65,66
NSCl	10,02	1,46	2,2	65,67
$F_2S(NSi)_2$-Gerüst	9,5	1,5+	2,1	diese Arbeit
$S(NSi)_3$-Gerüst	8,8	1,5+	2,0	diese Arbeit
OSNSi-Gerüst	8,3a)	1,5+	1,9	diese Arbeit
HNSO	8,3	1,5	1,9	68,67
$ClNSF_2$	8,2	1,47+	1,9	69
$S(NCH_3)_2$	8,1	1,5?	1,9	68,67
$S(NSi)_2$-Gerüst	8,1	1,5+	1,9	diese Arbeit
$S_4N_4F_4$	6,9	1,54	1,7	67,70
JNSO trans	6,6		1,5	59
cis	6,5		1,5	59
$S_3N_3O_3Cl_3$	6,2	1,564	1,5	67,71
BrNSO trans	6,1		1,5	59
cis	5,9		1,5	59
ClNSO trans	5,7		1,4	59
cis	5,4		1,4	59
$SO_2(NH_2)_2$	5,42	1,60	1,4	72,73
FNSO trans	5,1		1,3	59
cis	4,9		1,3	59
$S_3N_3Cl_3$	5,0	1,605	1,3	74
S_4N_4	4,2	1,616	1,1	74
$S_4N_4F_4$	4,1	1,66	1,1	67,70
$H_3N\text{-}SO_3$	3,1	1,73	0,8	68,75

Tab.14: SN-Kraftkonstanten, -Bindungsabstände und -Bindungsordnungen

+: geschätzte Abstände a): trans-Symmetrie

8. Ergebnisse

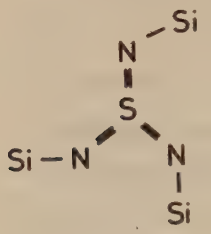
8.1 Symmetrien und Strukturen

In den vorangegangenen Kapiteln konnte mit Hilfe der Analyse von Schwingungsspektren die wahrscheinliche Struktur der vier Schwefelimide geklärt werden. Aufschluß darüber gaben die Auswahlregeln, die Zahl der polarisierbaren Banden, die Symmetriekoordinatenbestimmung und die anschließende Zuordnung der Normalschwingungen.

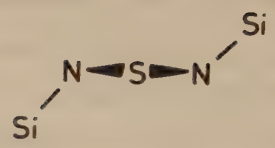
Für die Verbindung Tris(N-trimethylsilylimido)schwefel $S[NSi(CH_3)_3]_3$, in der der Schwefel dreifach mit Imidogruppen koordiniert ist, ergibt sich für das $S(NSi)_3$-Gerüst eine planare Struktur mit der Punktgruppe C_{3h} und damit eine hohe Symmetrie. Durch gleichseitige Abwinklung der großen Trimethylsilylgruppen wird deren sterische Hinderung gering. Weiter begünstigt diese Struktur eine $(p \longrightarrow d)_\pi$-Überlappung der Elektronen zwischen Stickstoff und Silicium. Ähnliche Moleküle, wie $B(OCH_3)_3$ [24], weisen ebenfalls eine solche Symmetrie auf. Auch Strukturuntersuchungen am $[(CH_3)_3Si]_2N\text{-}P[=NSi(CH_3)_3]_2$ ergaben eine Anordnung, in welcher die $N\text{-}P(=NSi)_2$-Gruppe in einer Ebene liegt [38].

Beim Bis(N-trimethylsilylimido)schwefel $S[NSi(CH_3)_3]_2$ wird die weniger hohe Symmetrie C_2 des $S(NSi)_2$-Gerüstes, das heißt eine dreidimensionale Anordnung gefunden. Auch diese bietet geringste wechselwirkungen der $Si(CH_3)_3$-Gruppen untereinander und mit anderen Atomen, darüber hinaus auch niedrigste Beeinflussung des freien Elektronenpaares und der bindenden Elektronen. Wie schon erwähnt paßt die Struktur C_{2h} des $C[NSi(CH_3)_3]_2$ gut mit der hier postulierten überein. Der einzige Unterschied, die gewinkelte -NSN-Gruppe, wird durch den dritten Liganden" des Schwefels, das freie Elektronenpaar
"

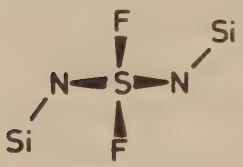
hervorgerufen.



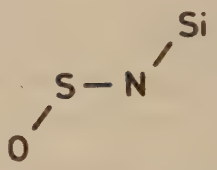
Symmetrie C_{3h} Koord.Zahl (mit Imidogruppen): 3



Symmetrie C_2 KZ: 2



Symmetrie C_2 KZ: 2
Gesamtkoordinationszahl: 4



Symmetrie C_s(trans) KZ: 1
Gesamtkoordinationszahl: 2

Abb.25: Symmetrien der vier behandelten Moleküle

Eine ebensolche C_2-Symmetrie wird für das $F_2S(NSi)_2$-Gerüst im Molekül Bis(N-trimethylsilylimido)schwefeldifluorid $F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$ gefunden. Sowohl im $S[NSi(CH_3)_3]_2$ als auch im $F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$ ist der Schwefel zweifach mit Imidogruppen koordiniert, jedoch bei unterschiedlicher Gesamtkoordinations- und Oxidationszahl. Die beiden F-Atome scheinen danach in Bezug auf die Symmetrie die gleiche Funktion wie das nichtbindende Elektronenpaar auszuüben.

In der letzten Verbindung N-trimethylsilylimidoschwefeloxid $OSNSi(CH_3)_3$, in der das Schwefelatom nur noch eine Imidogruppe trägt, liegt eine C_s-Symmetrie vor. Wie bei den anderen Molekülen sind auch in diesem Fall die sterischen Wechselwirkungen sehr gering durch gute räumliche Verteilung im Fall einer möglichen trans-Struktur.

Die vier behandelten Moleküle enthalten drei verschiedene Imidokoordinationen und ebenso drei verschiedene Symmetrien, wie Abb.25 abschließend zeigt. Danach scheint die Imidokoordination in diesen Fällen der entscheidende Faktor für die Struktur zu sein.

8.2 Normalschwingungen

Ebenso wie die Strukturen so zeigen auch die Normalschwingungen einen charakteristischen Gang (Tab.15). Im Vergleich der mittleren Frequenzen $\bar{\nu}$, die als arithmetisches Mittel aus asymmetrischer und symmetrischer Bandenlage berechnet sind, weist $F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$ jeweils die höchsten Werte auf. Es folgen der Reihe nach $S[NSi(CH_3)_3]_3$, $OSNSi(CH_3)_3$ und $S[NSi(CH_3)_3]_2$. Das Molekül $OSNSi(CH_3)_3$ ist dabei mit Einschränkungen zu betrachten, da alle Schwingungen stark gemischt sind. (siehe Kap.6).

$F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$	$S[NSi(CH_3)_3]_3$	$OSNSi(CH_3)_3$	$S[NSi(CH_3)_3]_2$	Zuordnung
1435 (B)	1282 (E')	1300 ν_{as}NSO	1261 (B)	ν_{as}SN
1303 (A)	1129 (A')	1130 ν_{s}NSO	1140 (A)	ν_{s}SN
1369	1231	1215	1200	$\bar{\nu}$ SN
618 (B)	616 (E')		616 (B)	ν_{as}NSi
582 (A)	531 (A')		553 (A)	ν_{s}NSi
600	588		585	$\bar{\nu}$ NSi
453 (A)	424 (E')	-	436 (A)	δ NSN
	549 (A")	-		δ'
	466	-		$\bar{\delta}$ NSN
313 (B)	268 (E')	-	297 (B)	δ_{as}SNSi
290 (A)	277 (A')	-	288 (A)	δ_{s}SNSi
302	271	-	292	$\bar{\delta}$ SNSi

Tab.15: Frequenzvergleich der vier behandelten Moleküle

Einzelne Frequenzen für jede Normalschwingung anzugeben, ist daher kaum möglich. So ist die SN-Valenzschwingung besser als

ν_sNSO zu sehen, und auch die Deformationen δSNSi und δNSO liegen gemischt vor.

Die angegebene Systematik trifft exakt auf die Valenzschwingungen zu. Kleine, jedoch erklärbare Abweichungen liegen bei den Deformationen vor. Die tiefere Bandenlage der mittleren Schwingung $\bar{\delta}$SNSi im Molekül $S[NSi(CH_3)_3]_3$ als im Molekül $S[NSi(CH_3)_3]_2$ rührt von unterschiedlichen Kopplungen her. δ_sSNSi koppelt mit der nahe gelegenen δNSN und verschiebt sich dadurch zu niederen Wellenzahlen. Umgekehrt zeigt δ_{as}SNSi des gleichen Moleküls mit τ_{as}NSNSi Wechselwirkungen und erhöht damit seine Frequenz. Im $S[NSi(CH_3)_3]_3$ ist δ_sSNSi kaum kopplungsanfällig, da die nächste Bande in der Rasse A' (ν_sNSi) weit entfernt ist; δ_{as}SNSi wird nur durch δ_{as}NSN schwach beeinflußt und erniedrigt deshalb seine Lage etwas unter diejenige von δ_sSNSi. Durch diese Wechselwirkung entsteht das umgekehrte Verhältnis der beiden Deformationen im $S[NSi(CH_3)_3]_2$. Als Ergebnis zeigt sich im $S[NSi(CH_3)_3]_2$ eine höhere Durchschnittsfrequenz als im $S[NSi(CH_3)_3]_3$. Natürlich ist die relativ stärkste Kopplung der SNSi-Deformation im $F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$ zu erwarten (Rasse A: 8 Schwingungen; Rasse B: 7 Schwingungen), jedoch hauptsächlich zu niederen Frequenzen (Tab.10). Trotzdem ist die mittlere Schwingung $\bar{\delta}$SNSi noch höher als in den anderen Molekülen.

Die mittlere NSN-Deformation $\bar{\delta}$NSN im $S[NSi(CH_3)_3]_3$ liegt höher als diejenige des $F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$. Auch in diesem Fall ist der Grund in der schon erwähnten Kopplung der δ_{as}NSN mit δ_{as}SNSi zu suchen. In den Mittelwert geht die erhöhte δ_{as}NSN als entartete Schwingung der Rasse E' zu zwei Dritteln ein.

Die gleiche Systematik findet sich in der ähnlichen Reihe F_2SO_2 - SO_3 - SO_2 (Tab.16). Wiederum hat die mit Fluor sub-

stituierte Verbindung die höchsten Frequenzen, es folgen SO_3 und SO_2.

F_2SO_2	SO_3	SO_2	Zuordnung
1502 (B_1)	1391 (E')	1362 (B_1)	ν_{as}SO
1269 (A_1)	1068 (A_1')	1151 (A_1)	ν_sSO
1386	1283	1257	$\bar{\nu}$ SO
544 (A_1)	529 (E')	518	δ OSO
	496 (A_2")		γ SO_3
	518		$\bar{\delta}$ OSO

Tab.16: Frequenzvergleich der Reihe F_2SO_2 - SO_3 - SO_2

Innerhalb der Valenzschwingungen $\bar{\nu}$ zeigen sich fast gleiche Verhältnisse:

$F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$:$S[NSi(CH_3)_3]_3$:$S[NSi(CH_3)_3]_2$

$\bar{\nu}$ SN	1369	:	1231	: 1200	=1,14:1,03:1
F_2SO_2		:	SO_3	: SO_2	
$\bar{\nu}$ SO	1386	:	1283	: 1257	=1,10:1,02:1

Ob diese Reihenfolge sich auch in den Bindungsverhältnissen wiederspiegelt, soll im folgenden Abschnitt untersucht werden.

8.3 Bindungsverhältnisse

In Tab.17 sind die errechneten Kraftkonstanten und Bindungsordnungen aufgeführt. Die gleiche Systematik wie bei den Frequenzen wird deutlich, unterstützt durch die in Tab. 18 gezeigten Daten der SO-Reihe.

Der mit Fluor substituierte sechswertige Schwefel bildet demnach die stärkste SN- bzw. SO- Bindung innerhalb dieser Reihen aus.

$F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$	$S[NSi(CH_3)_3]_3$	$OSNSi(CH_3)_3$	$S[NSi(CH_3)_3]_2$	Kraftkonstante
9,5 (2,1)	8,8 (2,0)	8,3 (1,9)	8,1 (1,9)	f_{SN} [mdyn/Å]
4,2 (1,0)	3,8 (0,9)	4,2 (1,0)	3,5 (0,8)	f_{NSi} [mdyn/Å]
0,8	0,9	-	0,9	f_{SNSi} -

Tab.17: Kraftkonstanten und Bindungsgrade (letztere in Klammern) der SN - Reihe

F_2SO_2	SO_3	SO_2	Kraftkonst.
11,32(2,21)	10,35(2,05)	10,02(2,00)	f_{SO} [mdyn/Å]

Tab.18: Kraftkonstanten und Bindungsgrade (letztere in Klammern) der SO - Reihe

9. Ausführung der Messungen und Rechnungen

Die Schwingungsspektren wurden in flüssiger und gasförmiger (nur IR) Phase im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 50 cm^{-1} aufgenommen. Für die IR-Spektren stand ein Gerät der Firma Perkin-Elmer Modell 180 im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} zur Verfügung, die Messungen im Bereich von 450 cm^{-1} bis 50 cm^{-1} wurden mit einem Fourier Spectrometer der Firma Polytec Modell FIR 30 ausgeführt. Für die Messungen sei der Firma Polytec recht herzlich gedankt.

Ein Gerät der Firma Coderg Modell PH 1 a) mit einem He-Ne-Laser 181E der Firma Cilas (O.I.P.) (200 mW Ausgangsleistung; λ=6382 Å) und b) mit einem Ar-Laser CR 5 der Firma Coherent Radiation (3500 mW Ausgangsleistung; λ=5145 Å) diente im gesamten Bereich für die Raman - Messungen.

Alle Kraftkonstantenberechnungen wurden mit Fortran(IV)- und Algol(Alcor)-Programmen auf der Univac-1108-Rechenanlage der Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung mbH in Göttingen ausgeführt.

10. Zusammenfassung

Die Moleküle Tris(N-trimethylsilylimido)schwefel $S[NSi(CH_3)_3]_3$, Bis(N-trimethylsilylimido)schwefel $S[NSi(CH_3)_3]_2$, Bis(N-trimethylsilylimido)schwefeldifluorid $F_2S[NSi(CH_3)_3]_2$ und N-trimethylsilylimidoschwefeloxid $OSNSi(CH_3)_3$ werden schwingungsspektroskopisch untersucht. Aufgrund der gleichen $Si(CH_3)_3$-Substituenten, sowie der sich verändernden Koordination des zentralen Schwefelatoms mit Imidogruppen bilden die vier Verbindungen eine systematische Reihe.

Die aufgenommenen Raman- und Infrarotspektren der Substanzen in flüssiger und gasförmiger Phase werden den Normalschwingungen im Bereich zwischen 4000 cm^{-1} und 50 cm^{-1} vollständig zugeordnet.

Mit Hilfe dieser Spektren wird die Symmetrie der Molekülgerüste bestimmt, wobei die Imidokoordinationszahl entscheidend ist. So hat das $S(NSi)_3$-Gerüst (Imido-KZ:3) eine planare C_{3h}-Symmetrie, das $S(NSi)_2$-Gerüst sowie auch das $F_2S(NSi)_2$-Gerüst (Imido-KZ:2) die dreidimensionale Symmetrie C_2, während das OSNSi-Gerüst (Imido-KZ:1) der planaren Punktgruppe C_s angehört.

Über eine Symmetriekoordinatenanalyse und die Bestimmung der inversen Matrix der kinetischen Energie werden die Matrizen der Symmetriekraftkonstanten errechnet, anschließend daraus die inneren Kraftkonstanten und die entsprechenden Bindungsgrade. Es ergeben sich für die Schwefel-Stickstoff-Bindungen folgende Werte:

$S(NSi)_3$ - Gerüst : f = 8,8 mdyn/Å N = 2,0

$S(NSi)_2$ - Gerüst : f = 8,1 mdyn/Å N = 1,9

$F_2S(NSi)_2$ - Gerüst : f = 9,5 mdyn/Å N = 2,1

OSNSi - Gerüst : f = 8,3 mdyn/Å N = 1,9

Der mit Fluor substituierte sechswertige Schwefel bildet danach die stärkste SN-Bindung aus, ähnlich wie er in den analogen Sauerstoff-Schwefel-Verbindungen F_2SO_2-SO_3-SO_2 die stärkste SO-Bindung hat.

Ein Weg für die Eingrenzung der Molekülgeometrie wird durch die Kraftkonstantenberechnung entwickelt.

11. Literaturverzeichnis

1. G. Herzberg
   Molecular Spectra and Molecular Structure II,
   D. van Nastrand Company, N.Y. (1947)
2. W.A. Bingel
   Theorie der Molekülspektren, Verlag Chemie 1967
3. E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross
   Molecular Vibrations, Mc Graw -Hill Book Company,
   N.Y. 1955
4. E.B. Wilson
   J.Chem.Phys. 7 1047 (1939)
5. E.B. Wilson
   J.Chem.Phys. 9 76 (1941)
6. R. Mecke
   Hand- und Jahrbuch Chem.Phys. 9 II 319 (1934)
7. E. Teller
   Hand- und Jahrbuch Chem.Phys. 9 II 141 (1934)
8. A. Sayvetz
   J.Chem. Phys. 7 383 (1939)
9. J.C. Decius
   J.Chem.Phys. 17 1315 (1948)
10. J.E. Rosenthal, G.M. Murray
    Revs. of Modern Phys. 8 317 (1936)
11. O. Glemser, J. Wegener
    Angew.Chem. 82 324 (1970)
12. D.R. Jenkins, R. Kewley, T.M. Sugden
    Trans.Faraday Soc. 58 1284 (1962)
13. E.A.V. Ebsworth u.a.
    Trans.Faraday Soc. 58 1069 (1962)
14. K. Kinnera, K. Katada, S.H. Bauer
    J.Amer.Chem.Soc. 88 416 (1966)
15. H. Bürger
    Fortschr.Chem.Forsch. 9 1 (1967)
16. H. Bürger
    Organometal.Chem.Rev. A3 425 (1968)
17. W.A. Roland
    Diss. Heidelberg 1972
18. W. Flick
    Dipl.-Arbeit Göttingen 1973

19. E. Niecke, W. Flick
Angew.Chem. 85 586 (1973)
20. J. Rud Nielson, J.H. Berryman
J.Chem.Phys. 17 659 (1949)
21. J. Pump, E.G. Rochow, U. Wannagat
Mh.Chem. 94 588 (1963)
22. E. Niecke, W. Flick
Angew.Chem. 86 128 (1974)
23. K. Stopperka
Z.Anorg.Allg.Chem. 345 277 (1966)
24. H.J. Becher
Z.phys.Chem.N.F. 2 276 (1954)
25. A. Snelson
J.Chem.Phys. 71 3202 (1967)
26. G. Strey
J.Mol.Spectr. 24 87 (1967)
27. A. Müller
Habilitationsschrift Göttingen 1968
28. H.C. Urey, C.A. Bradley
Phys.Rev. 38 1969 (1931)
29. T. Shimanouchi
J.Chem.Phys. 17 245,734,348 (1949)
30. J. Overend, J.R. Scherer
J.Chem.Phys. 32 1289(1960)
31. H.J. Becher, K. Ballein
Z.phys.Chem. 54 302 (1967)
32. A. Fadini
Z.Naturforsch. 21a 426 (1966)
33. A. Fadini
Z.angew.Math.Mech. 44 506 (1964)
34. W. Sawodny, A. Fadini, K. Ballein
Spectrochim.Acta 21 995 (1965)
35. J.C. Decius
J.Chem.Phys. 16 1025 (1948)
36. T. Shimanouchi
J.Chem.Phys. 25 660 (1956)
37. S.M. Ferigle, A.G. Meister
J.Chem.Phys. 19 982 (1951)
38. S. Pohl, E. Niecke, B. Krebs
Angew.Chem. 87 284 (1975)

39. U. Wannagat, H. Kuckertz
Angew.Chem. 74 117 (1962)
40. O.J. Scherer, R. Wies
Z.Naturforsch. 25b 1486 (1970)
41. A. Golloch, M. Kuss
Z.Naturforsch. 29b 320 (1974)
42. H.H. Jaffé, M. Orchin
Symmetrie in der Chemie,Dr.Alfred Hüthig Verlag
Heidelberg 1967
43. C. Rocchiccioli
Ann.Chimie 2 5 999 (1960)
44. J.R. Mathieu
C.R.hebd.Séances Acad.Sci.C. 234 2272 (1952)
45. K.W.F. Kohlrausch
Ramanspektren,Akad.Verlagsges. 1943
46. R.D. Gillard, G. Wilkinson
J.Chem.Soc. 1964 1640
47. W.S. Benedict, N. Gailar, E.K. Plyler
J.Chem.Phys. 24 1139 (1956)
48. H. Seidel
Naturwiss. 52 257 (1965)
49. T. Wentink
J.Chem.Phys. 29 188 (1958), 30 105 (1959)
50. R.P. Madden
J.Chem.Phys. 35 2083 (1961)
51. R.D. Shelton, A.H. Nielsen, W.H. Fletcher
J.Chem.Phys. 21 2178 (1953)
52. D.R. Lide, D.E. Mann, R.M. Fristrom
J.Chem.Phys. 26 734 (1957)
53. C.R. Hunt, M. Wilson
Spectrochim.Acta 16 570 (1960)
54. D.R. Lide, D.E. Mann, J.J. Crawford
Spectrochim.Acta 21 497 (1965)
55. J. Gaunt
Trans.Faraday Soc. 49 1122(1953),50 546(1954),51 893(1955)
56. G.W. Gallikson, J.R. Nielson, A.T. Stais
J.Mol.Spectr. 1 151 (1957)
57. O. Scherer, P. Hornig
Angew.Chem. 78 776 (1964)
58. O. Scherer, R. Schmitt
Chem.Ber. 101 3302 (1968)

59. H.H. Eysel
J.Mol.Structure 5 275 (1970)
60. H. Richert
Z.Anorg.Allgem.Chem. 309 171 (1961)
61. A. Langseth, C.K. Møller
Acta.chem.scand. 4 725 (1950)
62. H. Siebert
Z.Anorg.Allgem.Chem. 273 170 (1953)
63. H. Richert, O. Glemser
Z.Anorg.Allgem.Chem. 307 328 (1961)
64. W.H. Kirchhoff, E.B. Wilson
J.Amer.Chem.Soc. 84 334 (1962)
65. A. Müller,G. Nagarajan, O. Glemser,S.J. Cyvin
Spectrochim.Acta 23A 2683 (1967)
66. W.H. Kirchhoff
Diss.,Harvard University,Cambridge 1962
67. O. Glemser,A. Müller,D. Böhler,B. Krebs
Z.Anorg.Allgem.Chem. 357 184 (1968)
68. J. Gonbeau
Angew.Chem. 78 565 (1966)
69. R. Kebabcioglu,R. Mews,O. Glemser
Spectrochim.Acta 28A 1593 (1972)
70. G.A. Wiegers,A. Vos
Acta crystallogr. 14 562 (1961), 16 152 (1963)
71. G.A. Wiegers,A. Vos
Proc.Roy.Soc. 1962 387
72. I.W. Herrick,E.L. Wagner
Spectrochim.Acta 21 1569 (1965)
73. K.N. Trueblood, S.W. Mayer
Acta crystallogr. 9 628 (1956)
74. A. Eberhardt
Staatsexamensarbeit Göttingen 1973
75. E.A. Kanda, A.J. King
J.Amer.Chem.Soc. 73 2315 (1951)

Lebenslauf

Ich wurde am 10. September 1950 in Göttingen geboren. Meine Eltern sind der Diplom-Volkswirt Hans-Georg Eberhardt und seine Ehefrau Edith geb. Reiche.

Von 1957 bis 1961 besuchte ich die Grundschule, danach das Gymnasium für Mädchen in Göttingen. Dort legte ich 1969 die Reifeprüfung im mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig ab.

Im Wintersemester 1969/70 begann ich mit dem Studium der Chemie und Biologie an der Georg-August-Universität zu Göttingen. Nach Beendigung meiner Staatsexamensarbeit legte ich im Dezember 1973 das Staatsexamen für das Lehramt an Gymnasien ab.

Im Anschluß daran entstand unter der Leitung von Professor Dr. O. Glemser im Anorganisch-Chemischen Institut die vorliegende Arbeit.

Seit dem 7. Juni 1974 bin ich mit dem Diplom-Chemiker Dr. Peter Herbrechtsmeier verheiratet.